This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Digitized by Google

Agric. Chemistry

LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received JAN 7 1892, 18

Accessions No. 46704 Shelf No.

EIGENTUM

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe.

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Unterſuchung landwirtſchaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe.

Praktiſches Handbuch

von

Dr. J. König,

Profeſſor, Vorſteher der landwirtſchaftlichen Verſuchsſtation in Münſter i. W.

Mit 202 Textabbildungen und einer farbigen Tafel.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Berlin.

Verlag von Paul Parey.

Verlagshandlung für Landwirtſchaft, Gartenbau und Forſtweſen.

SW., 10 Hedemannſtraße.

1891.

Digitized by Google

Alle Rechte vorbehalten.

46704

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Digitized by Google

Vorrede.

Die zuerst im Jahre 1857 erschienene „Anleitung zur Untersuchung landwirtschaftlicher wichtiger Stoffe" von E. Wolff bildete bis jetzt für diese Art Untersuchungen den einzigen zuverlässigen Wegweiser in den landwirtschaftlichen Unterrichts- und Versuchsanstalten.

Dieselbe erschien zuletzt im Jahre 1875 in dritter Auflage und ist seit einer Reihe von Jahren vergriffen.

Die Verlagsbuchhandlung bat mich daher, eine neue Auflage der allgemein geschätzten und lange vermißten Wolff'schen Anleitung zu bearbeiten. Ich habe dieser Anregung im Einverständnis mit dem verehrten Verfasser, wenn auch in Rücksicht auf die schwierige Aufgabe unter Zögern, so doch gern in dem Bewußtsein, eine Ehrenpflicht zu erfüllen, Folge geleistet.

In Verfolg dieser Aufgabe stellte sich aber bald heraus, daß auf der Grundlage und in dem Rahmen der früheren Ausgaben eine Neubearbeitung nicht möglich war. Denn einerseits haben die Untersuchungsmethoden für die landwirtschaftlich- und gewerblich-wichtigen Stoffe seit dem letzten Erscheinen der Anleitung (1875) sehr wesentliche Verbesserungen wie Erweiterungen erfahren, andererseits sind die Aufgaben der landwirtschaftlichen Unterrichts- und Versuchsanstalten, was die zu untersuchenden Gegenstände anbelangt, umfangreichere geworden. Beide Umstände haben eine wesentliche Vermehrung bedingt.

Besonders wichtig erschien mir, die jetzt kaum mehr entbehrliche mikroskopische Untersuchung landwirtschaftlich-wichtiger Stoffe thunlichst mit zu berücksichtigen. Wenngleich ich hierbei vorwiegend aus anderen Werken schöpfen mußte, so bin ich doch durch das freundliche Entgegenkommen meines früheren Assistenten, Herrn Dr. C. Böhmer, in die angenehme Lage versetzt worden, auch für eine Reihe von Ölkuchen, Leguminosen und Unkrautsamen Original-Abbildungen zu bringen, welche derselbe während seiner hiesigen Thätigkeit angefertigt und mir bereitwilligst für diese Schrift überlassen hat.

Digitized by Google

Herr Dr. Br. Tacke, I. Assistent der Moor-Versuchsstation in Bremen, lieferte im Einverständnis mit Herrn Prof. Dr. M. Fleischer die in den letzten Jahren von der Moor-Versuchsstation ausgebildete Analyse des Moorbodens und der Torfstreu.

Aber auch sonst bin ich in der thatkräftigsten Weise unterstützt worden. Der frühere Assistent der hiesigen Versuchsstation, Herr Dr. H. Weigmann, jetzt Vorsteher der bakteriologischen Abteilung der landw. Versuchsstation Kiel, bearbeitete die Kapitel: Bier, Wein und Trinkwasser, der I. Assistent hiesiger Versuchsstation, Herr Dr. E. Fricke die Kapitel: Kalkstein, Cement, Milch, Öle und Fette, Rauchbeschädigung sowie einen großen Teil der mikroskopischen Untersuchung 2c., Herr Dr. W. Kisch, II. Assistent der hiesigen Versuchsstation, die Kapitel: Chemische und physikalische Untersuchung des Bodens, Stallmist und Harn, käufliche Düngemittel, Darstellung der Lösungen, Inhaltsverzeichnis 2c.

Nur durch diese erfolgreiche Unterstützung, für welche ich hier allen Mitarbeitern aufrichtigen Dank ausspreche, war es mir möglich, die Schrift den neuesten Fortschritten der Analyse anzupassen und thunlichst zu fördern. Wenn dennoch Lücken und Mängel, — auf welche aufmerksam zu machen, ich freundlichst ersuche —, geblieben sind, so wolle man das dem großen Umfang der tagtäglich anschwellenden Litteratur zu gute halten.

Die von den Vorstehern deutscher landwirtschaftlicher Versuchsstationen getroffenen Vereinbarungen für die Untersuchung von Boden, Dünge-, Futtermitteln und Sämereien, für die Handelskontrolle, wie ebenso sonstige Vereinbarungen für die Untersuchung von Milch, Butter, Wein 2c. sind, so weit sie mir bekannt geworden sind, eingehend berücksichtigt. Einige noch während des Druckes dieser Schrift von dem Verbande deutscher landwirtschaftlicher Versuchsstationen beschlossenen Vereinbarungen habe ich als Nachtrag S. 669 aufgenommen.

Den einzelnen Kapiteln sind, so weit es anging, Anhaltepunkte zur Beurteilung des betreffenden Stoffes beigefügt. Ich glaubte hierdurch auch dem Praktiker die Deutung und Verwertung der Analysen-Resultate zu erleichtern.

So gebe ich mich der Hoffnung hin, daß das vorliegende Buch dieselbe beifällige Aufnahme finden möge, welche der früheren Anleitung des verdienstvollen und hoch geschätzten Verfassers E. v. Wolff zu Teil geworden ist.

Münster i. W. Februar 1891.

Der Verfasser.

Digitized by Google

Inhalt.

	Seite
Untersuchung von Boden	1
A. Untersuchung der Mineralböden	1
1. Vorarbeiten für die Bodenuntersuchung	4
Desgl. in „Nachträge“	669
2. Die mechanische Analyse des Bodens	6
Desgl. in „Nachträge“	669
a) Körnung mit dem Siebe	6
b) Schlemmanalyse	7
Der Kühn'sche Schlemmcylinder	7
Der Nöbel'sche Schlemmapparat	8
Der Schöne'sche Apparat	9
Der Knop'sche Schlemmcylinder	13
3. Bestimmung der Boden-Constituenten	14
Hygroskopisches Wasser	14
Chemisch gebundenes Wasser (Glühverlust)	14
Humus	15
Kohlensaure Erden	16
Gyps	17
Aufgeschlossene Silikatbasen	18
Thon	19
Sand (Quarz + Silikate)	21
4. Chemische Analyse	23
Behandlung des Bodens mit kohlensäurehaltigem Wasser	23
Behandlung des Bodens mit Salzsäure	24
Desgl. in „Nachträge“	670
Untersuchung der sauren Lösungen	25
Aufschließen durch conc. Schwefelsäure	32
Aufschließen mit Flußsäure	34
Bestimmung des Quarzes	37
5. Bestimmung einzelner Bestandteile	37
Humus	37
Kohlensäure	38
Gesamtstickstoff	39
Ammoniak	40
Salpetersäure	41
Chlor bzw. Kochsalz	42
Schwefel	42
Eisenoxydul	44
Kupfer und Blei	45
Zink	46
6. Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Bodens	46
Bestimmung des spez. Gewichtes	46

Digitized by Google

Seite

Bestimmung des absoluten Gewichtes 48
Bestimmung des scheinbaren spez. Gewichtes 48
Bestimmung der Porosität 49
Bestimmung der Absorptionsgröße des Bodens gegen $^1/_{10}$ bzw. $^1/_{100}$ Normallösungen der wichtigeren Pflanzennährstoffe 49
Absorptionsapparat von Zalomanoff 51
Absorptionsapparat von Müller 52
Bestimmung des Absorptions-Coëfficienten nach Knop (Verhalten des Bodens gegen eine Lösung von Chlorammonium) 53
Bestimmung der wasserfassenden Kraft (Wasser-Kapacität) 54
Bestimmung des Wasser-Aufsaugungsvermögen (Kapillaranziehung) 59
Bestimmung der Verdunstungsfähigkeit 60
Bestimmung der Filtrationsfähigkeit 63
Bestimmung der Absorptionsfähigkeit für Wasserdampf 64
Bestimmung der Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff der atmosphärischen Luft 66
Bestimmung der Durchlüftbarkeit 67
Bestimmung der Wärmeabsorption 69
Bestimmung des Wärmeleitungsvermögen 70
Bestimmung der Kohäsion und Adhäsion 70
7. Zusammenstellung der Resultate der Boden-Untersuchung 72
8. Anhaltepunkte für die Beurteilung der Güte eines Bodens nach den Resultaten der Analyse 73
Nach dem Absorptionsvermögen für Ammoniak 75
Nach dem Gehalt an Humus und nach dessen Beschaffenheit 75
Nach dem Gehalt an kohlensauren Erden 76
Nach dem Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Kalk 76
Nach der Bestimmung der im absorbierten Zustande in der Ackererde vorhandenen Nährstoffe (Kali, Kalk, Magnesia) 77
Nach der Bestimmung der wasserhaltenden Kraft 78
Nach dem Wasser-Aufsaugungsvermögen 78
Nach der Bestimmung der organischen Substanz der „matière noire“ (Schwarzstoffes) Grandeau's 79
Nach der Ermittelung der assimilierbaren Nährstoffe (der Fruchtbarkeit des Bodens aus dem Gehalte der in demselben gewachsenen Pflanzen an Nährstoffen) 80
Nach der Bestimmung schädlicher Bestandteile 82
B. **Untersuchung der Moorböden** 84
1. Probenahme 85
2. Vorbereitung zur Analyse und physikalische Untersuchung 86
3. Chemische Untersuchung 90
a) Trockensubstanzbestimmung 90
b) Veraschung 91
c) Bestimmung einzelner Bestandteile 92
4. Berechnung der Analyse und Verwertung derselben zur Beurteilung der Güte eines Moorbodens 92
5. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens bei der Anlage von Deckkulturen nach Rimpau's System („Dammkultur“) . 96
Untersuchung derselben auf pflanzenschädliche Stoffe 97
Untersuchung der Gesteine und deren Verwitterungsprodukte . 99
1. Aufschließen mit kohlensaurem Kalium-Natrium 100
2. Aufschließen mit Flußsäure 100
3. Aufschließen mit kohlensaurem Barium oder Bariumhydroxyd . . . 100
4. Zeolithe 101
5. Magnesiumglimmer 101
6. Quarzgehalt 101
7. Kohlensaure Verbindungen 102
8. Schwefelverbindungen 102
9. Eisenoxydul 102
10. Verwitterbarkeit 103

Digitized by Google

Seite

Mergel und Kalkstein 105
1. Wasser 105
2. Kohlensäure 105
3. Organische Stoffe 106
4. Schwefelverbindungen 106
5. Eisenoxydul 106
6. Vollständige Analyse 106
7. Beurteilung 107
Strontianit 108
Thone 109
1. Wasser 109
2. Kohlensäure 109
3. Eisenoxydul 109
4. Vollständige Analyse 109
5. Beurteilung 109
a) Der Kaolin 110
b) Die plastischen Thone 110
c) Die Ziegelerde 113
Kalk und Cement 114
a) Gebrannter Kalk 114
1. Wasser 114
2. Kohlensäure 115
3. Vollständige Analyse 115
4. Schnelle Qualitätsbestimmung 115
b) Cement oder Wasserkalk 116
α) Puzzolancement 116
β) Roman-Cement 117
γ) Portland-Cement 118
Nachweis von Verfälschungen durch:
1. Chemische Untersuchung 118
2. Chemisch-physikalische Prüfung 119
3. Physikalische Prüfung 120
δ) Gemischte Cemente 121
Tierische Entleerungen und Stallmist 122
Tierische Entleerungen in deren frischem Zustande 122
1. Harn 122
2. Kot 132
Stallmist 134
1. Probenahme 134
2. Verarbeitung der Probe 135
3. Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit 136
4. Untersuchung des festen Anteiles 138
5. Berechnung der Resultate auf ursprünglichen Stallmist 139
6. Jauche 141
Einstreu- und Conservierungsmittel für Stallmist 142
1. Einstreumittel, Stroh, Torfstreu ꝛc. 142
2. Conservierungsmittel 145
Künstliche Düngemittel 146
Allgemeine Untersuchungsmethoden 146
1. Stickstoff 146
a) Gesamtstickstoff 146
α) Methode von Will-Varrentrapp (Natronkalkmethode) 146
β) Methode von Dümas 147
γ) Methode von Kjeldahl 150
b) Ammoniakstickstoff 154
α) Destillation mit Alkalien oder Magnesia 154
β) Methode von Schlösing 154
γ) Azotometer von Knop-Wagner 155

Digitized by Google

Seite

c) Salpeterstickstoff 156
α) Indirekt durch Glühen 156
β) Reduktion zu Stickoxyd 157
γ) Reduktion zu Ammoniak 159
Desgl. in „Nachträge“ 675
δ) Nach Kjeldahl-Jodlbaur-Foerster 160
ε) Mit dem Nitrometer 160
2. Phosphorsäure 160
a) Maßanalyse (Urantitration) 160
b) Molybdänmethode 161
Desgl. in Nachträge 674
c) Citratmethode 163
Desgl. in Nachträge 672
3. Kali 165
Besondere Vorschriften für die Untersuchung der einzelnen Düngemittel . . . 166
a) Probenahme und Verpackung 166
b) Vorbereitung der Proben im Laboratorium 167
Desgl. in Nachträge 671
c) Untersuchung der einzelnen Düngemittel 168
1. Blutmehl, Ledermehl, Wolle, Wollstaub, Haare, Hornmehl, Fleischdüngemehl, Fischguano 168
Desgl. in Nachträge 673
2. Knochenmehl 169
3. Peruguano 174
Desgl. in Nachträge 674
4. Baker-, Malden-, Mejillones-Guano 177
5. Knochenkohle, Knochenasche u. s. w. 177
6. Mineralphosphate 178
α) Thomasschlacke 178
Desgl., Nachweis der Verfälschung derselben, Nachträge . . 676
β) Phosphorite, Apatite, Coprolithe ꝛc. 181
γ) Präcipitierte Phosphate 182
7. Superphosphate 186
8. Salpeter. 189
α) Chilisalpeter (Natronsalpeter) 189
β) Kalisalpeter 190
9. Ammoniaksalz; schwefelsaures Ammon 191
10. Superphosphatgyps, Phosphatgyps und Gyps 192
11. Kalisalze (Kochsalz und Viehsalz) 193
12. Düngergemische (Ammoniak-Superphosphat, Salpeter-Superphosphat, Kali-Superphosphat, Kali-Ammoniak-Superphosphat) . . 194
d) Berechnung des Mindergeldwertes der Düngemittel bei Mindergehalt 196
e) Maßregeln für die Düngerkontrolle 200
Pflanzenasche 202
1. Die Vorbereitung 202
2. Das Verbrennen 203
3. Bestimmung der einzelnen Bestandteile 204
Die Asche tierischer Substanzen 209
Die Asche der Brennmaterialien 210
Futterstoffe 211
a) Allgemeine Untersuchungsmethoden 211
1. Wasser 211
2. Protein 211
3. Nichteiweißartige N-Verbindungen 213
4. Fett (Ranzigkeit desselben) 221
Desgl. in Nachträge 678
5. Kohlehydrate 224
6. Holzfaser 235

Digitized by Google

Seite

7. Asche . . . 239
8. Qualitäts-Prüfung (Schimmel- und Fäulnispilze) . . . 240
b) Untersuchung der Futtermittel im besonderen . . . 242
1. Grün- und Rauhfutter . . . 242
α) Probenahme . . . 242
β) Wasser-Bestimmung und Zerkleinerung . . . 242
γ) Berechnung des ursprünglichen Wassergehaltes . . . 244
δ) Bestimmung der einzelnen Bestandteile in der lufttrocknen Substanz . . . 245
2. Sauerfutter, Preßfutter (Ensilage), Schnitzel . . . 246
3. Schlempe, Pülpe, Melasse, Treber, Trester 2c. . . . 248
4. Wurzelgewächse, Kartoffeln u. Rüben . . . 251
5. Ölsamen . . . 253
6. Körner und Mehle der Cerealien u. Leguminosen . . . 254
7. Ölkuchen, Kleie und ähnliche gewerbliche Abfälle . . . 260
c) Mikroskopische Untersuchung der Futtermittel . . . 260
1. Die Cerealien und ähnliche, stärkereiche Futtermittel . . . 263
Roggen . . . 265
Weizen . . . 268
Gerste . . . 272
Hafer . . . 273
Reis . . . 275
Mais . . . 278
Buchweizen . . . 279
Kartoffelmehl . . . 281
2. Die Leguminosensamen . . . 282
Schotenerbse . . . 283
Saubohne . . . 284
Sandwicke . . . 285
Linse . . . 285
Gelbe Lupine . . . 286
Sojabohne . . . 286
3. Rückstände der Ölfabrikation . . . 288
Leinsamen . . . 288
Raps- und Rübsensamen . . . 290
Winterraps . . . 291
Sommerrübsen . . . 292
Kohlsaat . . . 293
Erdnüsse . . . 294
Baumwollesamen . . . 297
Sesamsamen . . . 300
Palmkerne . . . 301
Kokosnuß . . . 302
Sonnenblumenkerne . . . 304
Mohnsamen . . . 306
Hanfsamen . . . 307
Nigersamen . . . 308
Ölmadie . . . 310
Leindotterkuchen . . . 311
Candlenuß . . . 312
Olivenkerne . . . 312
Ricinussamen . . . 314
4. Unkrautsamen . . . 316
Ackersenf . . . 316
Hedrichsamen . . . 317
Weißer Senf . . . 318
Schwarzer Senf . . . 318
Kornrade . . . 319

Digitized by Google

Seite

Vogelmiere . . . 320
Wegerich . . . 321
Sauerampfer . . . 322
Windenknöterich . . . 322
Ampferblätteriger Knöterich . . . 323
Hirtentäschchen . . . 323
Feld-Pfennigkraut . . . 324
Kresse . . . 325
Wachtelweizen . . . 325
Ackerspörgel . . . 326
5. Sägemehl . . . 327
6. Fleischfuttermehl . . . 329
d) Die in den Futtermitteln vorkommenden schädlichen Pilze . . . 329
Kartoffelpilz . . . 329
Brandpilze . . . 332
Getreiderost . . . 334
Mehlthaupilz . . . 335
Mutterkorn . . . 336
Schimmelpilze . . . 338
Spaltpilze . . . 340
e) Einige in verdorbenen Futtermitteln vorkommende tierische Schmarotzer 343
Kornwurm . . . 343
Heumilbe . . . 344
Mehlmilbe . . . 345
f) Geldwertsberechnung der Futtermittel und Minderwertsberechnung bei Mindergehalt . . . 344
Milch und Molkereiprodukte . . . 348
I. **Untersuchung der Vollmilch** . . . 348
a) Schnellmethoden . . . 348
1. Quevenne-Müller'sche Milchwage oder das Laktodensimeter . . . 348
2. Cremometer von Chevallier . . . 349
3. Laktobutyrometer von Marchand . . . 350
4. Aräometrische Fettbestimmung nach Soxhlet . . . 351
5. Laktokrit . . . 355
6. Optische Milchprüfungsapparate . . . 357
b) Chemische Untersuchung der Milch . . . 358
Spez. Gewicht . . . 358
Trockenrückstand bzw. Wasser . . . 360
Fett . . . 360
Gesamtstickstoff . . . 363
Casein, Albumin und Laktoprotein . . . 363
Milchzucker . . . 365
Asche . . . 365
c) Sonstige Bestimmungen: . . . 365
Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums 366
Salpetersäure . . . 367
Säuregehalt . . . 367
Bestimmung der Haltbarkeit der Milch . . . 367
Gährprobe . . . 367
Caseïnprobe . . . 368
Labgährprobe . . . 369
Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades . . . 369
Nachweis von Conservierungsmitteln . . . 371
Die Milchfehler . . . 372
Maßregel für den Milchhandel . . . 372
Vorschriften für Probenahme und Kontrolle der Milch . . . 375
II. **Abgerahmte Milch, Rahm, Buttermilch, Molken** . . . 376
III. **Condensierte Milch** . . . 376

Digitized by Google

Seite

Wasser . . . 376
Fett . . . 376
Proteinstoffe . . . 377
Milchzucker . . . 377
Rohrzucker . . . 377
Asche . . . 377
IV. **Käse** . . . 378
1. Chemische Untersuchung . . . 378
Wasser . . . 378
Casein . . . 378
Fett . . . 378
Milchzucker . . . 378
Salze . . . 378
2. Nachweis von fremden Zusätzen bzw. Verfälschungen und abnormen Bestandteilen . . . 379
3. Käsegift . . . 380
4. Käsefehler . . . 380
V. **Untersuchung von Lab-Essenzen bzw. -Pulver** . . . 382
VI. **Butter** . . . 383
1. Allgemeine Untersuchung der Butter . . . 383
Wasser . . . 383
Fett . . . 384
Casein und Milchzucker . . . 384
Salze . . . 384
2. Untersuchung der Butter auf Reinheit . . . 384
Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt . . . 384
Spez. Gewicht . . . 385
Optisches Verhalten . . . 385
Methode von Hehner . . . 386
„ „ Reichert-Meißl-Wollny . . . 387
„ „ Koettstorffer . . . 391
Jodzahl nach Hübl . . . 393
Ranzigkeit . . . 393
Farbstoffe . . . 393
3. Nachweis von Conservierungsmitteln, Getreidemehl, Kartoffelbrei ꝛc. . . . 396
Öle, Fette, Schmiermittel und Bienenwachs . . . 397
A. **Öle und Fette** . . . 397
1. Physikalische Prüfungsmethoden . . . 398
Spez. Gewicht . . . 398
Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt . . . 400
Polarisation . . . 401
Spektroskopische Prüfung . . . 401
Brechungsexponent (Refraktometer) . . . 401
2. Chemische Untersuchungsmethoden . . . 405
Wasser . . . 405
Jodzahl nach Hübl . . . 406
Feste und flüssige Fettsäuren . . . 408
Azetylzahl . . . 409
Glycerin . . . 409
Freie Fettsäuren und Neutralfett . . . 411
3. Verhalten der Fette gegen einige Reagentien . . . 414
Elaïdinprobe . . . 414
Mischen mit Schwefelsäure . . . 415
Sauerstoffaufnahme . . . 416
4. Bestimmung der unverseifbaren Substanzen . . . 423
B. **Schmiermittel** . . . 426
C. **Bienenwachs** . . . 427

Digitized by Google

Seite

Rohrzucker und Erzeugnisse der Zuckerfabrikation 431
1. **Zuckerrübe** 431
a) Untersuchung des Saftes 431
Spez. Gewicht 431
Polarisation 432
b) Untersuchung der Rübe selbst 433
Nichtzucker (Wasser) 434
Alkoholextraktionsmethode nach Scheibler 435
Desgl. nach Tollens-Rapp-Degener 436
Desgl. nach Stammer 436
Zucker 437
Invertzucker neben Rohrzucker 437
Mark- bzw. Saftgehalt 438
2. **Dünnsaft, Dicksaft, Syrupe, Melassen, Füllmassen, Rohzucker, Absüßwasser und Abfallauge** 439
3. **Melasse, Kalk, Kalksaccharat, Strontiansaccharat** 446
4. **Scheideschlamm, Preßschlamm** 448
5. **Ausgelaugte Schnitzel, Preßlinge 2c.** 449
6. **Schlempekohle und Abfallauge (als Düngemittel)** 449
7. **Hülfsstoffe** 451
a) Knochenkohle 451
b) Saturationsgas 453
8. **Rohrzucker** 454
Stärkezucker und Stärkesyrup 456
Obstkraut, Rübenkraut und Malzkraut 459
Bienenhonig 462
Spiritus und Erzeugnisse der Spiritusfabrikion 472
A. **Rohmaterialien** 472
1. Wasser 472
2. Stärkemehlhaltige Rohmaterialien 472
a) Kartoffeln 472
b) Getreidearten 475
3. Zuckerhaltige Rohmaterialien 476
4. Malz 478
5. Hefe 478
6. Untersuchung der süßen Maische 478
a) Qualitative Prüfung 478
b) Quantitative Prüfung 478
7. Untersuchung der vergohrenen Maische 481
8. Untersuchung der Schlempe 486
9. Anhaltepunkte zur Beurteilung des Brennereibetriebes 488
B. **Spiritus, Branntwein und Liqueure** 488
1. Chemische Untersuchung 488
Spez. Gewicht 488
Alkohol 488
Fuselöl 493
Denaturierungsmittel 499
Aldehyd 502
Furfurol 502
Asche und Extrakt 504
Zucker und Pflanzenextrakt 504
Ätherische Öle 505
Essenzen 505
Ätherarten 506
Farbstoffe 506
Bitterstoffe 507
Metalle 508
2. Unterscheidung der einzelnen Branntweinsorten 508

Digitized by Google

Seite

C. Essig . . . 510
1. Chemische Untersuchung . . . 510
Säuregehalt . . . 510
Spez. Gewicht . . . 511
Extrakt und Mineralstoffe . . . 511
Aldehyd und Alkohol . . . 511
Metalle . . . 511
Freie Mineralsäuren . . . 511
Freie organische Säuren . . . 513
Scharfe Pflanzenstoffe . . . 513
2. Unterscheidung der einzelnen Essigsorten . . . 513
Bier und dessen Rohmaterialien . . . 514
1. Wasser . . . 514
2. Gerste . . . 514
3. Malz . . . 516
4. Hopfen . . . 521
5. Würze . . . 523
6. Hefe . . . 525
a) Analyse der Hefearten . . . 525
b) Einige reingezüchtete Hefearten . . . 528
c) Reinzucht der Hefe . . . 533
d) Prüfung auf Gährkraft . . . 537
7. Bier . . . 540
a) Chemische Untersuchung . . . 540
Spez. Gewicht . . . 540
Alkohol und Extrakt . . . 540
Zucker . . . 541
Dextrin . . . 541
Stickstoff . . . 542
Säure . . . 542
Glycerin . . . 543
Asche . . . 543
Schweflige Säure . . . 544
Kohlensäure . . . 544
Farbentiefe . . . 545
Viskosität . . . 546
Saccharin . . . 546
Bitterstoffe und Alkaloide . . . 546
Salicylsäure . . . 547
b) Bierkrankheiten . . . 548
c) Anhaltepunkte zur Beurteilung . . . 549
Untersuchung von Wein und dessen Rohmaterial . . . 550
1. Weintrauben und Obstfrüchte . . . 550
2. Most . . . 551
Zucker . . . 551
Säure . . . 552
3. Wein . . . 553
a) Chemische Untersuchung . . . 553
Spez. Gewicht . . . 553
Weingeist . . . 553
Extrakt . . . 553
Glycerin . . . 553
Gesamtsäure . . . 554
Flüchtige Säure . . . 555
Freie Weinsäure . . . 555
Zucker . . . 556
Polarisation . . . 557
Asche . . . 558

Digitized by Google

Seite

Rohrzucker und Erzeugnisse der Zuckerfabrikation 431
1. **Zuckerrübe** 431
a) Untersuchung des Saftes 431
Spez. Gewicht 431
Polarisation 432
b) Untersuchung der Rübe selbst 433
Nichtzucker (Wasser) 434
Alkoholextraktionsmethode nach Scheibler 435
Desgl. nach Tollens-Kapp-Degener 436
Desgl. nach Stammer 436
Zucker 437
Invertzucker neben Rohrzucker 437
Mark- bzw. Saftgehalt 438
2. **Dünnsaft, Dicksaft, Syrupe, Melassen, Füllmassen, Rohzucker, Absüßwasser und Abfallauge** 439
3. **Melasse, Kalk, Kalksaccharat, Strontiansaccharat** 446
4. **Scheideschlamm, Preßschlamm** 448
5. **Ausgelaugte Schnitzel, Preßlinge** 2c. 449
6. **Schlempekohle und Abfallauge (als Düngemittel)** 449
7. **Hülfsstoffe** 451
a) Knochenkohle 451
b) Saturationsgas 453
8. **Rohrzucker** 454
Stärkezucker und Stärkesyrup 456
Obstkraut, Rübenkraut und Malzkraut 459
Bienenhonig 462
Spiritus und Erzeugnisse der Spiritusfabrikion 472
A. **Rohmaterialien** 472
1. Wasser 472
2. Stärkemehlhaltige Rohmaterialien 472
a) Kartoffeln 472
b) Getreidearten 475
3. Zuckerhaltige Rohmaterialien 476
4. Malz 478
5. Hefe 478
6. Untersuchung der süßen Maische 478
a) Qualitative Prüfung 478
b) Quantitative Prüfung 478
7. Untersuchung der vergohrenen Maische 481
8. Untersuchung der Schlempe 486
9. Anhaltepunkte zur Beurteilung des Brennereibetriebes 488
B. **Spiritus, Branntwein und Liqueure** 488
1. Chemische Untersuchung 488
Spez. Gewicht 488
Alkohol 488
Fuselöl 493
Denaturierungsmittel 499
Aldehyd 502
Furfurol 502
Asche und Extrakt 504
Zucker und Pflanzenextrakt 504
Ätherische Öle 505
Essenzen 505
Ätherarten 506
Farbstoffe 506
Bitterstoffe 507
Metalle 508
2. Unterscheidung der einzelnen Branntweinsorten 508

Digitized by Google

Seite

C. Essig . . . 510
1. Chemische Untersuchung . . . 510
Säuregehalt . . . 510
Spez. Gewicht . . . 511
Extrakt und Mineralstoffe . . . 511
Aldehyd und Alkohol . . . 511
Metalle . . . 511
Freie Mineralsäuren . . . 511
Freie organische Säuren . . . 513
Scharfe Pflanzenstoffe . . . 513
2. Unterscheidung der einzelnen Essigsorten . . . 513
Bier und dessen Rohmaterialien . . . 514
1. Wasser . . . 514
2. Gerste . . . 514
3. Malz . . . 516
4. Hopfen . . . 521
5. Würze . . . 523
6. Hefe . . . 525
a) Analyse der Hefearten . . . 525
b) Einige reingezüchtete Hefearten . . . 528
c) Reinzucht der Hefe . . . 533
d) Prüfung auf Gährkraft . . . 537
7. Bier . . . 540
a) Chemische Untersuchung . . . 540
Spez. Gewicht . . . 540
Alkohol und Extrakt . . . 540
Zucker . . . 541
Dextrin . . . 541
Stickstoff . . . 542
Säure . . . 542
Glycerin . . . 543
Asche . . . 543
Schweflige Säure . . . 544
Kohlensäure . . . 544
Farbentiefe . . . 545
Viskosität . . . 546
Saccharin . . . 546
Bitterstoffe und Alkaloide . . . 546
Salicylsäure . . . 547
b) Bierkrankheiten . . . 548
c) Anhaltepunkte zur Beurteilung . . . 549
Untersuchung von Wein und dessen Rohmaterial . . . 550
1. Weintrauben und Obstfrüchte . . . 550
2. Most . . . 551
Zucker . . . 551
Säure . . . 552
3. Wein . . . 553
a) Chemische Untersuchung . . . 553
Spez. Gewicht . . . 553
Weingeist . . . 553
Extrakt . . . 553
Glycerin . . . 553
Gesamtsäure . . . 554
Flüchtige Säure . . . 555
Freie Weinsäure . . . 555
Zucker . . . 556
Polarisation . . . 557
Asche . . . 558

Digitized by Google

Seite

Phosphorsäure . . . 559
Schwefelsäure . . . 559
Schweflige Säure . . . 559
Chlor . . . 559
Farbstoffe . . . 560
Salicylsäure . . . 561
Saccharin . . . 561
b) Beurteilung des Weines . . . 561
c) Weinkrankheiten . . . 564
Wasser . . . 567
A. **Untersuchung von Trinkwasser** . . . 567
a) Vorprüfung . . . 567
b) Chemische Untersuchung . . . 567
Abdampfrückstand und Glühverlust . . . 567
Oxydierbarkeit (organische Substanzen) . . . 568
Salpetersäure . . . 570
Salpetrige Säure . . . 572
Ammoniak . . . 575
Chlor . . . 575
Schwefelsäure . . . 576
Eisen, Thonerde, Kalk und Magnesia . . . 576
Kalk, durch Titration . . . 577
Härte . . . 577
Gesamt-Kohlensäure . . . 579
Freie und halbgebundene Kohlensäure . . . 580
Sauerstoff . . . 581
c) Mikroskopische Untersuchung . . . 583
Die direkte mikroskopische Prüfung . . . 584
Bakteriologische Untersuchung . . . 592
d) Beurteilung des Wassers . . . 594
e) Ein hygienischen Anforderungen entsprechender Brunnen . . . 597
B. **Untersuchung von Schmutzwässern** . . . 598
a) Probenahme . . . 598
b) Vorprüfung . . . 599
c) Chemische Untersuchung . . . 600
Bestimmung der suspendierten und gelösten organischen und unorganischen Stoffe 600
Alkalinität . . . 601
Oxydierbarkeit . . . 601
Kohlenstoffbestimmung, durch Oxydation mit Chromsäure . . . 602
Schwefelwasserstoff . . . 602
Ammoniak . . . 603
Suspendierter und gelöster organischer Stickstoff und Ammoniak . . . 603
Salpetersäure . . . 604
Salpetrige Säure . . . 604
Eiweißverbindungen, Zucker, Stärke ꝛc. . . . 604
Chlor . . . 604
Mineralstoffe . . . 605
Prüfung auf Haltbarkeit bzw. Gährversuche . . . 605
d) Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung . . . 606
C. **Die Verunreinigung der Gewässer, deren Schädlichkeit u. Nachweisung** 612
a) Schädlichkeit für die Fischzucht . . . 615
b) Schädlichkeit für die Viehzucht . . . 616
c) Schädlichkeit für gewerbliche Zwecke . . . 617
d) Schädlichkeit für den Boden . . . 617
e) Schädlichkeit für die Pflanzen . . . 619
f) Schädlichkeit für das Grund- bzw. Brunnenwasser . . . 620

Digitized by Google

Seite

Beschädigung der Vegetation durch Rauch und Staub 622
I. **Nachweis von Beschädigungen durch gasige und saure Bestandteile des Rauches** 622
a) Vorprüfung und Augenscheinnahme 623
α) Beachtung der richtigen Zeit der Besichtigung und Probenahme 623
β) Beachtung der herrschenden Windverhältnisse der Gegend . . 623
γ) Beachtung und Notierung der äußeren Merkmale und Erscheinungen der Vegetation 624
δ) Beachtung des verschiedenen Grades der Erkrankung der einzelnen Baumgattungen und Feldfrüchte 630
ε) Beachtung des Grades der Erkrankung je nach der Entfernung von der Rauchquelle 632
ζ) Beachtung sonstiger abnormer Erscheinungen an den Gewächsen 633
b) Probenahme 634
c) Chemische Untersuchung der entnommenen Pflanzenteile 635
α) Beschädigung durch Schwefelsäure und schweflige Säure . . 635
1. Bestimmung der Gesamtmenge an Schwefelsäure und Schwefel 635
2. Bestimmung der in Wasser löslichen Schwefelsäure bzw. des anhängenden Flugstaubes 635
3. Bestimmung der Asche und Kohlensäure 636
β) Beschädigung durch Salzsäure bzw. Chlor 637
γ) Beschädigung durch Arsen 638
δ) Beschädigung durch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Stickstoffsäuren 638
ε) Beschädigung durch Flußsäure 639
d) Untersuchung des Bodens 639
II. **Untersuchung der Rauchgase und Brennmaterialien** 640
α) Bestimmung der schwefligen Säure im Rauchgas 640
β) Bestimmung des Schwefels in den Brennmaterialien . . . 643
Bestimmung des Gesamtschwefels 643
Bestimmung des flüchtigen Schwefels 644
III. **Nachweis der Beschädigung durch Staub** (wie Metalloxyde, Schwefelmetalle, Kohlenruß, Kalk, Sodastaub) 644
Untersuchung der Schafwolle 647
a) Probenahme am Tier 647
b) Herstellung einer Durchschnittsprobe für die Untersuchung 647
c) Feuchtigkeit 648
d) Wollfett (in Äther löslich) 648
e) Wollschweiß (in Wasser löslich, Trockensubstanz, Stickstoff, Ammoniak, Kohlensäure, Asche) 648
f) Seifen (in Alkohol löslich) und schwerlösliche Seifen 649
g) Reine Wollfaser und Schmutz (Asche und Sand, Stickstoff, Schwefel, Kohlenstoff, spez. Gewicht 650
Untersuchung von Sämereien 652
Probenahme und einzusendende Menge 652
Herstellung einer engeren Mittelprobe 654
Bestimmung der Echtheit des Samens 654
Ermittelung der Reinheit 656
Ermittelung der Keimfähigkeit 657
Keimapparat von Nobbe 658
Keimbett aus Fließpapier 659
Keimapparat vom Verfasser 659
Keimapparat von Stainer 660
Keimapparat von Goldewe und Schönjahn 661
Ermittelung des Gebrauchswertes 665
Sonstige Bestimmungen 665
Absolutes Gewicht 665

Digitized by Google

Seite

Spez. Gewicht . . . 666
Volumgewicht . . . 666
Latitüde . . . 666
Einrichtung des Untersuchungsheftes u. der Beantwortung des Befundes . . 667
Nachträge und Ergänzungen . . . 669
Die Untersuchung von Boden . . . 669
Die Aufnahme von Boden . . . 669
Die mechanische Analyse . . . 669
Chemische Analyse . . . 670
Die Untersuchung der künstlichen Düngemittel . . . 671
Vorbereitung der Proben im Laboratorium . . . 671
Die Untersuchung phosphorsäurehaltiger Düngemittel . . . 672
Die Untersuchung stickstoffhaltiger Düngemittel . . . 673
Ergänzung, die Bestimmung der Phosphorsäure betreffend . . . 674
Ergänzung, die Bestimmung des Stickstoffs nach der Reduktionsmethode betreffend . . . 675
Nachweis der Verfälschung von Thomasphosphatmehl . . . 678
Die Untersuchung der Futtermittel . . . 678
Probenahme, Bestimmung des Fettes und der Ranzigkeit desselben . . 678
Darstellung der Lösungen der Reagentien . . . 680
Normal-Schwefelsäure und Normal-Salzsäure . . . 680
Normal-Alkalilauge (Natron- und Barytlauge) . . . 683
Lackmus-Tinktur . . . 684
Cochenille-Tinktur, Phenolphtalein, Rosolsäure . . . 685
Uranlösung . . . 686
Ammonacetat- und Natriumacetat-Lösung . . . 687
Molybdän-Lösung . . . 687
Ammoniumnitrat-Lösung . . . 688
Citronensäure-Lösung . . . 688
Magnesia-Mixtur . . . 688
Bereitung von Kupferoxydhydrat . . . 688
Bereitung von Magensaft und Pankreaslösung . . . 689
Bereitung der Fehling'schen Lösung . . . 689
Bereitung der Sachsse'schen und Knapp'schen Lösung . . . 690
Darstellung von Diastase . . . 690
Darstellung von $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure und $^1/_{100}$ Normal-Chamäleon-Lösung 691
Darstellung von phosphorwolframs. Natrium-Lösung . . . 692
Darstellung von Stärke- und Zinkjodidstärke-Lösung . . . 692
Darstellung von Neßler's Reagenz . . . 693
Darstellung von Seifenlösung zur Bestimmung der Härte des Wassers . . . 693
Darstellung von verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge, Kalilauge, Kalkmilch, Kalkwasser und Königswasser . . . 694
Darstellung der Lösungen von Natriumcarbonat, Natriumphosphat, Ammoniumcarbonat, Chlorammonium, Ammoniumoxalat, Chlorbarium und Bleiessig . . . 694
Darstellung von Silbernitrat und Platinchlorid . . . 695
Darstellung von Ferridcyankalium, Ferrocyankalium, Chlorcalcium, Rhodankalium, Eisenchlorid, Bleiacetat, Natriumacetat, neutralem Ammoniumcitrat . . . 695
Darstellung von Diphenylamin, Metaphenylendiamin, Indigolösung und Millon's Reagenz . . . 696
Bereitung der Lösungen der Reagentien nach Blochmann . . . 697
Verarbeitung einiger Rückstände . . . 700
Platinrückstände . . . 700
Silberrückstände . . . 700
Uranrückstände . . . 701
Molybdänrückstände . . . 702

Digitized by Google

Seite

Hülfs-Tabellen:

Ia u. Ib Für die Berechnung der Kohlensäure für den Scheibler'schen Apparat 703
II. Für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff nach Dietrich 704 u. 705
III. Für die Bestimmung der Dextrose nach Allihn 706
IV. " " " des Invertzuckers nach Meißl 708
V. " " " der Maltose nach Wein 709
VI. " " " des Stärkemehles und Dextrins nach Wein . . 710
VII. " " " des Milchzuckers nach Soxhlet 712
VIII. Korrektions-Tabelle für die Berechnung des Trockensubstanzgehaltes aus dem spez. Gewichte (Lactodensimeter):
1. Für ganze Milch . . . . . 714 u. 715
2. Für abgerahmte Milch . . . . . 714 u. 715
IX. Für die Fettbestimmung der Milch nach Tollens und Schmidt . . 713
X. Desgl. nach Soxhlet:
1. Für ganze Milch 716
2. Für abgerahmte Milch 717
XI. Für die Reduktion der spez. Gewichte auf Saccharometer-Proc. nach Balling 718
XII. Für vergleichende Angaben zwischen spez. Gewicht, Graden Brix u. Beaumé 722
XIIIa. Für den Extraktgehalt nach Schultze-Ostermann 729
XIIIb. Desgl. nach Ellion 734
XIV. Für die Berechnung des Stärkemehl- und Trockensubstanz-Gehaltes der Kartoffeln aus dem spez. Gewicht nach Märcker und Morgen . 739
XV. Für die Bestimmung des Alkohols aus dem spez. Gewicht nach Hehner 740
XVI. Desgl. nach Baumhauer 746
XVII. Für vergleichende Angaben verschiedener Mostwagen 747
XVIII. Für die Berechnung des Phosphorsäure-Gehaltes der Düngemittel aus dem gewogenen phosphorsauren Magnesium 748
Tabelle für die Atomgewichte der Elemente 753
" für Faktoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gefundenen 754
Alphabetisches Inhaltsverzeichnis 757
Farbentafel für Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl.

Digitized by Google

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Untersuchung von Boden.

Unter „Boden" im weiten Sinne versteht man die oberste lockere Schicht der Erdrinde, soweit dieselbe als Nährmedium für Pflanzen irgend welcher Art zu dienen im stande ist. Die in landwirtschaftlicher Hinsicht wichtigen Bodenarten lassen sich in 2 Hauptgruppen, in Mineral- und Moorböden scheiden; erstere sind vorwiegend durch einen Gehalt an mineralischen Bestandteilen, letztere durch einen solchen an organischen Stoffen ausgezeichnet.

Beide Arten Böden sind nicht nur nach ihrer Entstehungsweise, Beschaffenheit und landwirtschaftlichen Behandlung sehr verschieden, sondern bedürfen auch behufs Ermittelung ihrer Eigenschaften für die Kultur einer verschiedenen Untersuchungsweise, weshalb sie hier getrennt zu behandeln sind.

A. Untersuchung der Mineral-Böden.

Diese Klasse Böden läßt sich ebenfalls wieder in 2 Hauptgruppen zerlegen, nämlich in Primitiv-Böden (Ur- oder ursprüngliche Böden) d. h. solche, welche direkt aus dem anstehenden Gestein durch Verwitterung hervorgegangen sind, und Derivat- oder Schwemm- (abgeleitete oder umgelagerte) Böden, welche durch Wasser in flüssiger oder fester Form oder durch Wind von ihrer ursprünglichen Bildungsstelle fortgetragen worden sind.

Für letztere unterscheidet man je nach der Menge der vorhandenen Haupt-Konstituenten (Sand, Thon, Kalk und Humus) wieder verschiedene Klassen: 1. Thonböden, 2. Lehmböden, 3. Kalk- oder Mergelböden, 4. Sandböden (incl. Kiesböden), 5. Schuttböden (Geröll-, Schotter-, Grand- oder Grusböden), 6. Humusböden.

M. Fesca[1]) giebt für die ersten 5 Boden-Typen der Schwemmböden folgende Unterscheidungsmerkmale:

[1]) M. Fesca: Die agron. Bodenuntersuchung ꝛc. Berlin 1879. S. 90.

Digitized by Google

Schwemmböden.

I. Thonböden	zähe oder mager (sandig), kalkhaltig und mergelig (Thonmergel) oder kalkfrei, humusreich oder humusarm.
II. Lehmböden	ungleich-körnig oder gleich- (und fein-) körnig, gemeiner Lehm, Löß, kalkreich und mergelig oder kalkfrei (Lehm- resp. Lößmergel), humusreich (z. B. Hasselboden) oder humusarm.
III. Kalkböden	eigentliche Kalkböden oder Mergelböden (Kalkmergel thonhaltig).
IV. Sandböden (incl. Kiesböden).	Kiesböden, grober oder mittelkörniger oder feiner Sand (gleichkörnige Varietät: Perlsand), nährstoffreich oder nährstoffarm, kalkreich oder kalkfrei, humusfrei oder humusarm.
V. Schuttböden.	Geröllböden, eigentliche Geröllböden oder lehmige Geröllböden (z. B. hercynischer Schotter).

sandiger Lehm und lehmiger Sand, kalkreich und mergelig oder kalkfrei (Sandmergel), humusreich oder humusarm.

Bei jedem landwirtschaftlichen Kulturboden unterscheidet man zwischen Oberkrume (oder Ackerkrume oder weniger richtig „Obergrund") und Untergrund.

Unter ersterer versteht man die oberste Bodenschicht, in welcher vorwiegend die Pflanzenwurzeln vegetieren, und welche, vom Pfluge umgebrochen, durch einen, sei es von verwesenden Pflanzenresten oder von tierischem Dünger herrührenden Humusgehalt ausgezeichnet ist; unter Untergrund dagegen die unter dieser liegenden Bodenschichten, welche sich meistens durch eine hellere Farbe von der Oberkrume unterscheiden.

Die Bodenuntersuchung verfolgt drei Hauptaufgaben:

1. Ermittelung der Bodenkonstituenten (Sand, Thon, Humus, Kalk 2c.) durch die mechanische und durch die chemische Bodenanalyse;
2. Ermittelung des Gehaltes an Pflanzennährstoffen durch die chemische Analyse;
3. Ermittelung der physikalischen Eigenschaften durch Bestimmung der Absorptions-Coëfficienten, der wasserhaltenden Kraft, des Wärmeleitungsvermögens 2c. 2c.

Zu diesen Untersuchungsmethoden, welche mehr oder weniger nur rein landwirtschaftliche Nutzungszwecke verfolgen, gesellt sich noch die geognostische Untersuchung des Bodens, welcher die Ermittelung der petrographischen Zusammensetzung, der Beziehungen des Bodens zum Muttergestein, des Ganges der Verwitterung 2c. zufällt.

Digitized by Google

Seit einiger Zeit wird angestrebt, die so gewonnenen Resultate kartographisch darzustellen.

Die vorliegende Anleitung muß sich indes darauf beschränken, die ersten Untersuchungsmethoden kurz zu beschreiben; bezüglich der kartographischen Darstellung der Bodenuntersuchung sei auf die Schriften:

H. Orth, Rüdersdorf und Umgegend, auf geognostischer Grundlage agronomisch bearbeitet. Verlag der Neumannschen Kartenhandlung. 1877.

G. Berendt, die Umgegend von Berlin, in mehreren Heften, in demselben Verlage.

M. Fesca, die agronom. Bodenuntersuchung und Kartierung auf naturwissenschaftlicher Grundlage. Berlin 1880.

Derselbe, Beiträge zur agronom. Bodenuntersuchung und Kartierung. Berlin 1882

verwiesen.

Um indes eine kurze Erläuterung solcher Darstellungen zu geben, mögen hier nach der Schrift von H. Orth 3 typische Bodenprofile wiedergegeben werden.

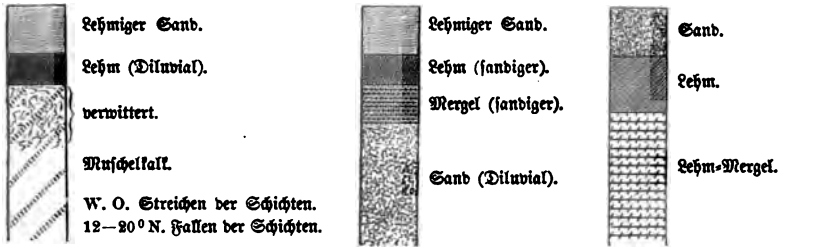


Fig. 1. Typische Bodenprofile.

Auf einer gleichzeitig beigefügten, farbigen Flächenkarte der betreffenden Gegend sind dann die Buchstaben für die einzelnen Bodenschichten z. B.

s = Sand ls = lehmiger Sand m = Mergel
l = Lehm sl = sandiger Lehm 2c.

eingetragen, ferner Zahlen, welche die Mächtigkeit der einzelnen Schichten in Dezimetern angeben.

Auf diese Weise erhält man ein äußerst klares und übersichtliches Bild, nicht nur von dem geognostischen Charakter der Oberflächen-, sondern auch von dem der Untergrund-Schichten, welche letztere für die Beurteilung eines Bodens zu landwirtschaftlichen Nutzungszwecken vielfach von nicht minder großer Bedeutung sind, als die Oberflächenschicht.

G. Berendt stellt wie sonst die „Oberkrume" als Verwitterungsrinde einer geognostisch bezw. petrographisch unterscheidbaren Schicht dem „Untergrund" gegenüber, als welchen er den unter dem Einfluß der Verwitterung entweder gar nicht oder weit weniger veränderten nächsten Teil dieser Gesteinsschicht bezeichnet; er zerlegt die „Oberkrume" aber noch wieder in 2 Schichten, nämlich in „Ackerkrume", welche durch künstliche Mengung und Lockerung von Menschenhand wesentlich verändert ist, und in „Ackerboden"

Digitized by Google

oder „Urkrume", welche den unbearbeiteten Teil der „Oberkrume" darstellt. Folgendes Profil von dem nördlich und südlich von Berlin vielfach als bodenbildend auftretenden Geschiebemergel mag diese Unterscheidung Berendts veranschaulichen:

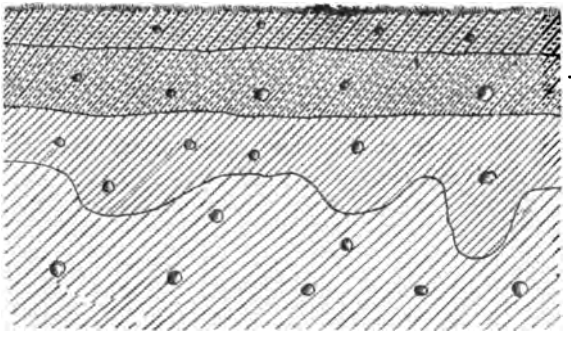


Fig. 2. Profil des oberen Diluvialmergels.
a. Humoser lehmiger Sand: Ackerkrume } Oberkrume.
b. Lehmiger Sand: Urkrume }
c. Lehm und d. Mergel als Untergrund.

M. Fesca hat aber (l. c.) die Unterscheidung Berendt's als der in der Praxis gebräuchlichen Bezeichnungsweise nicht entsprechend bekämpft. Im Nachstehenden sind daher, wie es allgemein üblich ist, „Oberkrume" und „Ackerkrume" als gleichwertig betrachtet.

Im allgemeinen ist die Bodenuntersuchung von der Agrikulturchemie gegenüber anderen Gebieten in den letzten Jahrzehnten vernachlässigt worden; erst in neuester Zeit hat man sich derselben wieder mehr zugewendet. Infolge dessen gewährt die Bodenanalyse dem Landwirt zur Zeit durchweg noch nicht den Nutzen, den er von ihr erwartet. Besonders kann die häufig gestellte Frage, in welcher Weise und wie stark ein Boden gedüngt werden muß, um die größtmöglichen Ernten zu liefern, durch die Bodenanalyse bis jetzt nur eine beschränkte Beantwortung finden. In wie weit dieses zur Zeit möglich ist und welche Anhaltepunkte die Bodenanalyse für die Bonitierung und Beurteilung der Fruchtbarkeit des Bodens liefert, wird am Schlusse dieses Kapitels in „Anhaltepunkte für die Beurteilung der Güte eines Bodens nach den Resultaten der Analyse" besonders auseinandergesetzt werden. Hier sei nur hervorgehoben, daß, wenn die Bodenanalyse wenigstens allgemeinen Nutzen gewähren soll, unbedingt erforderlich ist, daß sie einheitlich nach vereinbarten Methoden ausgeführt wird. Auch bezüglich solcher Vereinbarungen ist seit den 60er Jahren seitens der Agrikulturchemiker wenig geschehen.

Die vorliegende Auflage der „Anleitung" kann daher für die Bodenuntersuchung nur wenige Neuerungen und Verbesserungen bringen.

Digitized by Google

Vorarbeiten für die Bodenuntersuchung.

1. Die Aushebung des Bodens bis zu einer bestimmten Tiefe findet in der Weise statt, daß man ein viereckiges Loch von 30 bis 50 cm im Quadrat, mit senkrechten Seitenwänden und möglichst horizontaler Bodenfläche aussticht und sodann von der einen Seitenwand einen senkrechten, von oben nach unten gleich dicken, (etwa 3 cm dicken) Abstich und zwar zunächst von der Ackerkrume, so weit diese reicht, als Probe entnimmt. In derselben Weise entnimmt man Proben vom Untergrund, so tief dieses für erforderlich gehalten wird. Soll der Untergrund in größerer Tiefe bis zu 2 m für die Darstellung typischer Bodenprofile untersucht werden, so bedient man sich behufs Entnahme kleinerer Proben am besten des amerikanischen Tellerbohrers.

2. Die Entnahme des Bodens erfolgt, je nach dem Zweck der Untersuchung entweder

a. von einer einzigen oder von mehreren Stellen der betreffenden Fläche, um die einzelnen Proben einer gesonderten Analyse zu unterwerfen, — oder

b. in einer durchschnittlichen Probe, indem man auf dem Felde der Länge und der Breite nach oder in Diagonallinien in gewissen Zwischenräumen in der angegebenen Weise Einzelproben an thunlichst vielen (etwa 6—10) Stellen aushebt, diese sorgfältig mit einander mischt und schließlich der ganzen Masse ein passendes Quantum entnimmt.

3. Behufs einer vollständigen Untersuchung müssen wenigstens 4 bis 5 kg des Bodens zur Verfügung stehen. Die Masse läßt man an der Luft austrocknen (d. h. im Sommer bei gewöhnlicher Temperatur, zur Zeit des Winters in einem geheizten Zimmer oder in einem mäßig warmen Trockenschrank bei 30—40° C. stets gegen Staub ꝛc. sorgfältig geschützt).

4. Es sind möglichst sorgfältige Notizen zu sammeln:

a. über den geognostischen Ursprung des Bodens;

b. die Tiefe der Ackerkrume und über den Zustand des zunächst unter der Ackerkrume liegenden Untergrundes, sowie über die Beschaffenheit der tieferen Schichten, wenigstens bis zu einer Tiefe von 1—2 m (Profil oder Querdurchschnitt der Ackerkrume und des Untergrundes);

c. die klimatischen Verhältnisse, — nach allgemeiner Erfahrung, wenn nicht sorgfältige und langjährige Beobachtungen vorliegen, — namentlich auch die Lage des Feldes über dem Meeresspiegel;

d. die Art der Bestellung und Fruchtfolge in den vorhergehenden Jahren;

e. die Art und Menge der stattgehabten Düngung;

f. die in den zunächst vorausgehenden Jahren wirklich erzielten Ernteerträge und womöglich auch über die Durchschnittserträge des betreffenden Feldes bei dem Anbau der wichtigeren Kulturpflanzen;

g. die praktische Beurteilung des Bodens, d. h. über die Art und Weise, wie derselbe von dem erfahrenen, in der Gegend ansässigen Landwirte, von seinem Standpunkte aus, hinsichtlich der Güte und Ertragsfähigkeit im allgemeinen beurteilt wird, auch darüber, ob vielleicht besondere Eigentümlichkeiten vorhanden sind;

Digitized by Google

h. über den Grundwasserstand;
i. über die Neigung des Bodens.

5. Die größeren Steine und Steinchen werden aus dem Boden ausgesammelt oder von demselben abgesiebt, mit Wasser gut abgespült und deren mineralogische Beschaffenheit, Gewicht und ungefähre Größe (Faustgröße und darüber, Eigröße, Walnußgröße, Haselnußgröße, Erbsengröße) ermittelt.

Die mechanische Analyse des Bodens.

Die mechanische Bodenanalyse bezweckt die quantitative Ermittelung des Mengenverhältnisses der den Boden zusammensetzenden gröberen und feineren Bestandteile. Man zerlegt hierbei den Boden in folgende Korngrößen:

1.	Körner	größer als	2—3	mm	Durchmesser
2.	„	von	2—1	„	„
3.	„	„	1—0,5	„	„
4.	„	„	0,5—0,2	„	„
5.	„	„	0,2—0,1	„	„
6.	„	„	0,1—0,05	„	„
7.	„	„	0,05—0,01	„	„
8.	„	kleiner als	0,01	„	„

Die Korngrößen von mehr als 2—3 mm Durchmesser ermittelt man durch Absieben durch Siebe von 2—3 mm Lochweite, die anderen Körnungsprodukte durch die Schlemmanalyse.

I. Körnung mit dem Siebe.

Von der vorstehend gewonnenen lufttrocknen und unter mäßigem Druck (durch leichtes Zerreiben zwischen den Händen oder mittelst eines Holzpistills in einer Reibschale) zerteilten Erde werden 500 oder 1000 g abgewogen und durch ein Sieb von 3 bezw. 2 mm Lochweite gesiebt.

Die etwa zurückbleibenden Steinchen und Fasern werden mit heißem Wasser abgespült, getrocknet, gewogen und das Gewicht derselben als Groberde notiert. Das Waschwasser, welches feine Thonteilchen enthält, wird zur Trockne verdampft und der Rückstand zu der abgesiebten Erde gegeben. Dieser Teil wird als Feinerde bezeichnet und dient für alle weiteren Untersuchungen des Bodens. Man läßt sie einige Tage an einem dunst- und staubfreien Ort bei mittlerer Temperatur in möglichst dünnen Schichten ausgebreitet liegen und bringt sie sodann in passende Gläser.

Leider herrscht über die Bezeichnung „Feinerde" keine Übereinstimmung. M. Fesca wendet die Bezeichnung „Feinerde" auf Boden unter 4 mm Durchmesser an, E. Wolff (in den früheren Aufl. dieser „Anleitung") und Schöne auf einen solchen unter 3 mm Durchmesser, Grandeau auf einen solchen unter 1 mm Durchmesser; Knop bezeichnet den durch $^1/_4$ mm-Sieb gegebenen Boden als „Feinerde", dagegen den Glührückstand hiervon als „Feinboden".

E. Wolff empfiehlt für alle Verwitterungsböden die Anwendung eines Siebes von 3 mm, dagegen für die angeschwemmten Böden, wenn die abgesiebten

Digitized by Google

Teile kleine, runde und glatte Quarzkörner und Gesteinstrümmer bilden, feinere Siebe von 2 und 1 mm Lochweite. Sind letztere aber von eckiger Beschaffenheit mit rauher und durch Verwitterung zerfressener Oberfläche, so sollen auch bei den angeschwemmten Böden Siebe von 3 mm Lochweite angewendet werden. —

Jedenfalls ist durchaus erforderlich, bei Mitteilung der Bodenanalyse anzugeben, auf welche Korngröße sich die Bezeichnung der zur Untersuchung verwendeten „Feinerde" bezieht.

II. Schlemmanalyse.

Die vorstehend gewonnene Feinerde wird durch Schlemmen in weitere Körnungsprodukte zerlegt.

Die hierzu verwendeten Apparate beruhen entweder auf dem Prinzip, die gröberen Teile von den feineren durch ihre verschiedene Fallgeschwindigkeit im ruhenden Wasser zu trennen (Sedimentier- oder Dekantierapparate), oder die Trennung durch einen aufsteigenden Wasserstrom zu bewirken (Spül- oder Schlemmapparate).

Zu der ersten Art Apparate gehören 1. die Schlemmflasche von v. Bennigsen, 2. der Schlemmcylinder von Knop und 3. der Schlemmcylinder von Jul. Kühn; zu der Kategorie der Spülapparate gehören 1. der Röbel'sche Schlemmapparat, 2. der von Schöne und 3. der von Hilgard.

Unter diesen Apparaten liefert nur der Schöne'sche hinreichend zuverlässige Resultate; der ihm nahestehende Schlemmapparat von Hilgard ist in Deutschland noch zu wenig geprüft worden.

Außer dem Schöne'schen Schlemmtrichter sind in Deutschland vorwiegend der Röbel'sche Apparat und der Kühn'sche und Knop'sche Schlemmcylinder in Gebrauch; diese mögen daher hier kurz beschrieben werden; wer sich für die anderen Apparate interessiert, den verweise ich bezüglich des Hilgard'schen Schlemmapparats auf Wollny's: Forschungen auf dem Gebiete der Agric. Physik 1879. Bd. II S. 57—59; bezüglich der v. Bennigsen'schen Schlemmflasche auf F. Wahnschaffe's: Anleitung zur wissensch. Bodenuntersuchung. Berlin 1887 S. 26, in welcher Anleitung auch die anderen Schlemmapparate ausführlich beschrieben sind.

1. Der Kühn'sche Schlemmcylinder.

Derselbe besteht aus einem 28 cm hohen Glascylinder von 8,5 cm Durchmesser, an dessen unterem Ende 5 cm vom Boden ein Tubus von 1,5 cm Weite angebracht ist, welcher mittelst eines Gummistopfens geschlossen wird.

Zur Ausführung des Schlemmversuches kocht man 30 g der durch Sieben erhaltenen Feinerde eine Stunde lang mit Wasser auf und giebt nach dem Erkalten die breiförmige Masse in den Cylinder, indem man unter lebhaftem Umrühren den Cylinder bis oben zur Marke mit Wasser füllt.

Nach Verlauf von 10 Minuten öffnet man den Tubus und läßt die von den suspendierten feinsten Teilchen getrübte Flüssigkeit in eine untergestellte Porzellanschale abfließen, schließt alsdann die Öffnung wieder und wiederholt durch Füllen des Apparates mit Wasser und Abfließenlassen desselben die Operation so lange, bis das ablaufende Wasser fast klar erscheint.

Digitized by Google

Nachdem die feinsten Teilchen abgeschlemmt sind, verschließt man wieder und füllt den Cylinder von neuem mit Wasser, welches nunmehr nach 5 Minuten abgezogen wird. Man wiederholt ebenfalls das Schlemmen nach je 5 Minuten, bis das Wasser nahezu klar abfließt.

Durch diese Operation hat man die feinsten abschlemmbaren Teile, welche vorwiegend aus Thon bestehen, von den gröberen, im Cylinder zurückbleibenden getrennt. Der aus Sand und Kies bestehende Rückstand wird in eine Schale gespült, getrocknet und nach 12stündigem Stehen an der Luft gewogen. Die Differenz zwischen dieser Menge und den angewendeten 30 g ist als Thon zu betrachten. Den Rückstand zerlegt man alsdann mittelst zweier Siebe, welche 0,5 und 1 mm Lochweite haben, in 3 Gruppen. Die Produkte sind demnach folgende:

1. Körner größer als 2 mm, Grobkies
2. „ vom Durchmesser 2 mm—1 mm, Feinkies
3. „ „ „ 1 mm—0,5 mm, Grobsand
4. kleiner als 0,5 mm, Feinsand
5. Abschlemmbare Teile (Thon, Humus 2c.).

2. Der Nöbel'sche Schlemmapparat.

Derselbe besteht aus einem Wasserkasten, welcher 10 l Wasser faßt und aus 4 birnförmigen Gefäßen, deren Volumina sich verhalten wie $1 : 8 : 27 : 64 = 1^3 : 2^3 : 3^3 : 4^3$ und welche unter sich durch knieförmig gebogene Röhren verbunden sind. Der letzte kleine Trichter wird durch einen Gummischlauch, welchem ein Quetschhahn aufgesetzt ist, mit dem Wasserreservoir verbunden.

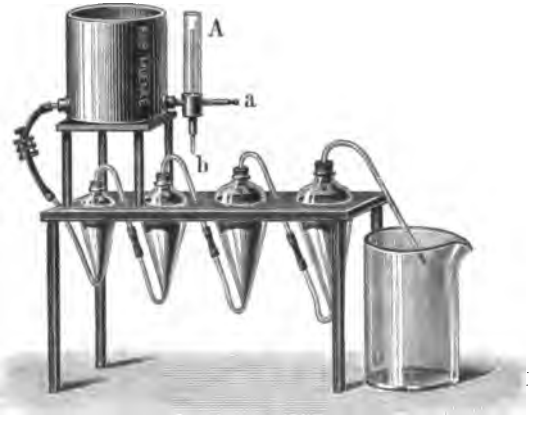


Fig. 3. Nöbel'scher Schlemmapparat.

Der vorderste größte Trichter besitzt eine Ausflußröhre, deren Spitze so ausgezogen ist, daß aus dem mit Wasser gefüllten Apparat 9 l in 40 Minuten auslaufen.

50 g des zu schlemmenden, mit Wasser aufgekochten Bodens von unter 0,1 mm Korngröße werden in den zweitkleinsten Trichter b gespült, während

Digitized by Google

der kleinste nur mit Wasser gefüllt ist. Die beiden ersten, größeren Trichter füllt man vollständig mit Wasser bis oben zum Rand, verbindet das ganze System durch ihre Verbindungsröhren und läßt nach Öffnen des Quetschhahnes das Wasser aus dem Reservoir ausfließen. Wenn nach Verlauf von 40 Minuten 9 l Wasser durch den Trichter geflossen sind, schließt man den Quetschhahn und spült die einzelnen in den Trichtern verbliebenen Produkte in gewogene Porzellanschalen, um dieselben nach dem Dekantieren und Abdampfen des Wassers zu wägen. Die Menge der abschlemmbaren Teile findet man aus der Differenz durch Subtraktion der erhaltenen Schlemmprodukte von der angewendeten Substanz.

Will man den feinen Schlamm zum Zweck direkter Wägung oder weiterer Untersuchung aus der trüben Flüssigkeit abscheiden, so löst man darin ca. 1 Procent Salmiak auf, rührt das Ganze gut um oder schüttelt tüchtig und gießt nach einiger Zeit die alsdann fast klare Flüssigkeit von dem Bodensatz ab.

3. Der Schöne'sche Apparat.

Derselbe wird zweckmäßig in folgender Weise zusammengestellt:

1. aus einem möglichst flachen 30—40 l fassenden Wasserkasten A (S. 10), der in einer Höhe von etwa 2—3 m über dem Schlemmapparat angebracht sein muß,

2. aus einem Tisch B von $^1/_2$ m Höhe mit 2 Öffnungen zur Aufnahme für die beiden Schlemmtrichter,

3. aus einem 6—8 l fassenden starkwandigen Becherglase C,

4. aus dem eigentlichen Schlemmapparate mit den beiden Schlemmtrichtern E und D, dem Piëzometer F und der Verbindungsröhre G. Die beiden Trichter E und D sind konisch geformte Glasgefäße, deren untere Partie halbkreisförmig gebogen in aufwärts geführte Röhren a_1 und a sich fortsetzt. Das Schnabelrohr des kleinen Trichters wird mit dem Wasserkasten durch einen Kautschukschlauch verbunden, indem ein Glashahnrohr b eingeschaltet wird. Die Verbindung der beiden Trichter wird hergestellt durch eine halbkreisförmig gebogene Glasröhre, welche auf der einen Seite einen in den Hals des kleinen Trichters passenden Pfropfen, auf der anderen Seite einen kurzen Kautschukschlauch zur Verbindung mit Trichter E trägt. Kurz unter dem Hals des großen Trichters befindet sich der vollkommen cylindrische Teil f e, der eigentliche Schlemmraum. Derselbe ist 10 cm lang und möglichst genau 5 cm im Durchmesser.

In den Hals des Schlemmtrichters E ist mittelst eines Korkes die Piëzometerröhre F eingeschoben. Letztere ist eine etwa 1 m lange Barometerröhre, welche an ihrem unteren Ende bei d und g zweimal knieförmig unter einem Winkel von 40—45° gebogen ist. Die Biegung muß kurz sein, ohne daß das Innere der Röhre verengt ist. Die lichte Weite der Röhre soll möglichst genau 3 mm betragen. Bei g befindet sich als Ausflußöffnung eine kreisrunde Öffnung von 1,5 mm Durchmesser so angebracht, daß der Ausflußstrahl schräg nach unten gerichtet ist.

Der Schenkel g F, etwa 1 m lang, dient zum Messen des Druckes, unter dem das Wasser bei g ausfließt, und ist mit einer Skala versehen, deren Nullpunkt am Boden der Röhre liegt. Die Piëzometerröhre ist auf

Digitized by Google

den ersten 10 cm in mm, von 10—50 in $^1/_2$ cm und darüber in ganze cm eingeteilt.

Vor der Benutzung des Apparates muß man ermitteln, in welcher Beziehung die Geschwindigkeit des Wassers in dem Schlemmraume f—e zu der entsprechenden Höhe der Wassersäule im Piezometer steht. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Wassers in f—e ermittelt man zuerst den Rauminhalt des cylindrischen Teiles, indem man den Trichter bis e mit Wasser füllt, diese Stelle genau durch eine Marke fixiert und nun eine

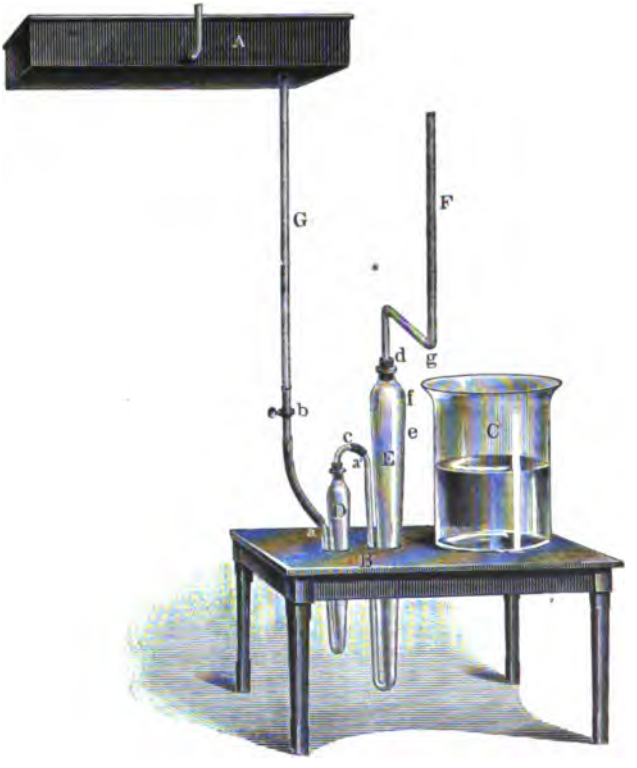


Fig. 4. Schöne'scher Schlemmapparat.

bestimmte Menge Wasser, etwa 50 cc, hinzulaufen läßt. Durch Messen der 50 cc-Wassersäule mit einem Maßstabe von der eingezeichneten Marke bis zum Niveau der Flüssigkeit erfährt man die Höhe derselben. Durch Division des Rauminhaltes also 50 cc durch die Höhe erfährt man den Querschnitt des Schlemmraumes.

Zur Bestimmung der Schlemmgeschwindigkeit, also des Auftriebes, den jedes Wasserteilchen pro Sekunde im Schlemmraum erfährt, setzt man den Apparat zusammen, öffnet bei b den Hahn so weit, daß aus der Öffnung g das Wasser nur in schnell auf einander folgenden Tropfen ausfließt, und läßt nun, nachdem alle Luftblasen aus dem Apparat entfernt sind, das

Digitized by Google

austropfende Wasser in einen untergestellten Literkolben ausfließen. Aus der Zeit t, welche erforderlich ist, bis sich das Meßgefäß m füllt und dem Querschnitt Q des Schlemmraumes wird die Stromgeschwindigkeit c nach folgender Formel berechnet.

$$c = \frac{\frac{m}{t}}{Q}$$

d. h. man dividirt die ausgeflossene Wassermenge m in cmm durch die verbrauchte Zeit t und dividirt diesen Quotienten durch Q den Querschnitt des Schlemmraumes in qmm.

Da man bei Schlemmversuchen eine ganz bestimmte Schlemmgeschwindigkeit zu haben wünscht, so berechnet man aus 2 Versuchen bei verschieden starker Ausflußmenge die Geschwindigkeit und sieht nun, welche sich der gewünschten Geschwindigkeit nähert. Durch weiteres Experimentieren erfährt man aus 3—4 Versuchen die bei den Schlemmversuchen anzuwendende Geschwindigkeit.

Da man bei Schlemmanalysen meist zwei oder drei Geschwindigkeiten anzuwenden wünscht, so hat man das Experiment bei den entsprechenden höheren Druckhöhen zu wiederholen.

Hat man durch Versuche die gewünschte Schlemmgeschwindigkeit gefunden, so liest man den Wasserstand am Piëzometer ab, notiert sich die Höhe desselben, auf welche später beim eigentlichen Schlemmversuch wieder einzustellen ist.

Da geringe Unterschiede in der Konstruktion der Apparate wesentlichen Einfluß haben auf Ausflußgeschwindigkeit, Wasserstand im Piëzometer und Schlemmgeschwindigkeit, so lassen sich keine bestimmte Zahlen der Wassersäule im Piëzometer für die bezüglichen Schlemmgeschwindigkeiten angeben, sondern es bedarf jeder Apparat einer Einstellung, die dann für alle späteren Versuche maßgebend ist.

Außer dieser empirischen Einstellung läßt sich die Schlemmgeschwindigkeit berechnen nach dem Gesetze der Ausflußgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Reibungswiderstände und der Kapillarattraction. Die entsprechenden Formeln sind angegeben in Wahnschaffe's: Anleitung für Bodenuntersuchungen. Berlin 1887. S. 31—34.

Zur Ausführuug des eigentlichen Schlemmversuches werden 50 g durch ein Sieb von 2 mm Maschenweite gesiebte Erde bis zur vollständigen Zerteilung mit 300 cc Wasser gekocht; die breiartige Masse läßt man bis zum Erkalten absetzen, gießt den suspendierten Schlamm mit der größten Menge des Wassers in den großen Trichter E, während der gröbere Bodensatz in den kleinen Trichter D gespült wird. Während des Einspülens der Probe läßt man durch geringes Öffnen des Hahnes b Wasser zufließen, um ein Festsetzen der Körner in dem engen Teile des Trichters zu verhindern. Hat man die ganze Masse in die Trichter hineingebracht, so werden letztere mit Wasser vollkommen gefüllt, wobei zu vermeiden ist, daß Luftblasen zurückbleiben, und nun der Apparat zusammengesetzt. Man öffnet alsdann den Zuflußhahn b so, daß die für die erste gewünschte Geschwindigkeit gefundene Höhe im Piëzometer erreicht ist. Das aus der Öffnung g ausfließende bzw. austropfende Wasser wird je nach der Menge der im Objekt enthaltenen Thonmenge längere oder kürzere Zeit gebrauchen,

Digitized by Google

bis die feinsten Teilchen fortgewaschen sind, wozu zuweilen 8 l Wasser und darüber erforderlich sind.

Sobald Klärung in der oberen Partie des großen Trichters eingetreten ist, wird das untergestellte Becherglas mit dem ersten Schlemmprodukt bei Seite gestellt, ein anderes Becherglas untergeschoben und nun auf die zweite gewünschte Geschwindigkeit eingestellt. Man erhält so in den verschiedenen, der Reihe nach untergestellten Bechergläsern die gewünschte Anzahl Schlemmproducte von bestimmter Korngröße. Nach einigen Stunden haben sich die Teilchen so weit gesetzt, daß man, ohne Verluste zu erleiden, den größten Teil des Wassers abgießen kann. Die Reste, wie auch die in den Schlemmtrichtern zurückgebliebenen gröberen Teile spült man in tarierte Porzellanschalen, verdampft das Wasser auf dem Wasserbade und bringt durch 6stündiges Stehen an der Luft die einzelnen Produkte auf den lufttrockenen Zustand, worauf durch Wägen derselben ihre Menge festgestellt wird. Die feinsten abgeschlemmten Teilchen bestimmt man, da ihr völliges Absetzen oder die Verdampfung der gesamten Wassermenge zu lange dauert, aus der Differenz.

Bei der ersten Schlemmgeschwindigkeit von 0,2 mm pro Sekunde werden die feinsten Teilchen bis 0,01 mm Korngröße abgeschlemmt;

eine Stromgeschwindigkeit von 0,5 mm pro Sekunde giebt staubfeine Teilchen von 0,01—0,02 mm Korngröße;

eine Stromgeschwindigkeit von 2,0 mm pro Sekunde liefert Staubsand von 0,02—0,05 mm Korngröße.

Der im großen Trichter verbliebene Rückstand ist Feinsand von 0,05—0,1 mm Korngröße.

Der Rückstand aus dem kleinen Trichter enthält Grobsand von 0,1—0,2 mm Korngröße, oder auch specifisch schwere Metallteilchen, welche zuweilen im Boden angetroffen werden.

Bodenteile wie Kies und Steinchen von über 0,2 mm Korngröße sind durch die entsprechenden Siebe abgeschieden und werden ebenfalls durch Wägung bestimmt.

Will man die einzelnen Schlemmprodukte chemisch analysieren, so empfiehlt es sich, zum Schlemmen destilliertes Wasser zu verwenden.

Um das Schlemmen mit destilliertem Wasser bei constantem Druck auszuführen, hat F. Wahnschaffe in seiner Anleitung zur Bodenuntersuchung S. 37 einen zweckmäßigen Apparat angegeben, auf welchen hier verwiesen sei.

4. Einfache Schlemmmethode.

Um für rein praktische Zwecke verhältnismäßig schnell über die feinere und gröbere Beschaffenheit eines Bodens ins Klare zu kommen, werden in ähnlicher Weise, wie nach der Kühn'schen Methode 25 oder 30 g der Feinerde nach wiederholtem Aufkochen zunächst durch verschieden feine Siebe — am besten das W. Wolf'sche Sieb mit rotierenden Bürsten und Siebeinsätzen von 1, $^1/_2$, $^1/_4$ und $^1/_{10}$ mm Lochweite[2]) — hindurchgespült und sodann die

[2]) Bei einer Lochweite von weniger als $^1/_4$ mm verstopfen sich leicht die Löcher und sind feinere Siebsätze nicht sehr dauerhaft.

Digitized by Google

feinsten Teile nach ihrer verschiedenen Fallgeschwindigkeit in der Schlemmflasche oder im Schlemmcylinder von einander getrennt.

Als Schlemmflasche verwendet man eine cylindrische Flasche von reichlich 1 Liter Inhalt und 20 cm Höhe; in den Hals kann mittelst eines doppelt durchbohrten Pfropfens eine Hebervorrichtung eingesetzt werden, bei welcher der bis auf den Boden des Gefäßes hinabgehende Schenkel am unteren Ende etwas aufwärts gebogen ist. Die durch das feinste Sieb hindurchgelaufene Masse wird in die Schlemmflasche gebracht, letztere bis zu 18 cm Höhe mit Wasser aufgefüllt, tüchtig geschüttelt und eine bestimmte Zeit lang stehen gelassen, worauf man die Hebervorrichtung einsetzt und die trübe Flüssigkeit von dem Bodensatz abzieht. E. Wolff läßt nach dem Umschütteln und vor dem Abziehen gewöhnlich zuerst 1 Stunde, sodann $^1/_2$ Stunde, hierauf $^1/_4$ Stunde und zuletzt nur 5 Minuten lang stehen, und nimmt für jede Zeitdauer die Operation im ganzen dreimal vor.

Anstatt der Schlemmflasche kann mit ähnlichem Erfolge ein Glascylinder benutzt und überall nach der Höhe der Flüssigkeitssäule die Fallgeschwindigkeit und damit der Durchmesser der kleinsten niederfallenden Bodenteilchen berechnet werden. Der von Knop benutzte nebenstehende Schlemmcylinder hat 4 Tubulaturen, welche über einander in Zwischenräumen von 1 Decimeter angebracht sind; in dieselben werden mittelst Kautschukstöpsels Glasröhren eingesetzt, die vorn nach unten umgebogen und mit Glashähnen verschließbar sind. Die durch das feinste Sieb, bei Behandlung mit Wasser, hindurchgegangenen Teilchen der Bodenprobe bringt man nebst dem trüben Wasser in den Cylinder, füllt diesen bis 1 Decimeter über die oberste Tubulatur mit Wasser an und schüttelt alles durch einander. Hierauf läßt man genau 5 Minuten ruhig stehen, öffnet dann den obersten Hahn und läßt das trübe Wasser ablaufen. Man wartet darauf weitere 5 Minuten und öffnet den 2., nach abermals 5 Minuten den 3. Hahn. Man wiederholt die Operation, bis das Wasser unmittelbar nach dem Schütteln fast keine Trübung mehr zeigt. Endlich läßt man nach dem Öffnen des 3. Hahnes sich setzen und gießt alles Wasser durch das geöffnete unterste Rohr von dem Bodensatz ab. Letzterer ist der „Feinsand", während man das feinste, auf diese Weise abgeschlemmte Pulver „Staub" nennt. Den Staub kann man aus allen Schlammwässern auf einem Filter sammeln und trocknen, oder auch aus dem Verlust bestimmen. —

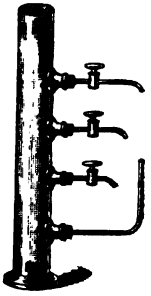


Fig. 5. Knop'scher Schlemmcylinder.

Um ferner noch schneller annähernden Aufschluß über die Feinheit des Kornes, sowie über den Thongehalt eines Bodens zu erhalten, schüttelt man in einem graduierten Glasrohr oder engen Cylinder 25—30 g Erde mit einer 1%igen Salmiaklösung stark durch und nachdem der Boden durch ruhiges Hinstellen sich gesetzt hat, beobachtet man, inwiefern hierdurch eine Veränderung des Volumens gegenüber der lufttrocknen Masse eingetreten ist. Der reine Sandboden verändert hierbei sein Volumen fast gar nicht, bei sehr feinkörniger Beschaffenheit kann sogar eine Verminderung um einige Procente eintreten, während ein lehmig-sandiger Boden um 10 bis 20, ein Boden von mittlerem Thon- und Humusgehalt, überhaupt von besonders günstiger physikalischer Beschaffenheit um 30 bis 50 und ein zähthoniger Boden bis zu 100 und mehr Procent an Volumen zunimmt.

Digitized by Google

III. Bestimmung der Boden-Constituenten.

Zu den nachstehenden Untersuchungen wird stets der natürliche, lufttrockne und humushaltige Boden, d. h. die obige Feinerde S. 6, verwendet.

1. Bestimmung des hygroskopischen oder mechanisch absorbierten Wassers.

10—20 g Boden werden in Trockenkölbchen im Luft- oder Dampfbade bei 100° C. bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet.

Zur Kontrolle kann man auch 5 g Boden 2—3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über concentrierter Schwefelsäure austrocknen lassen.

2. Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers (bzw. Glühverlustes).

Jeder Boden enthält außer dem mechanisch absorbierten Wasser in den Hydroxyden, Gyps, Thon 2c. noch chemisch gebundenes Wasser, welches bei 100° C. und selbst bei 125—150° C. nicht verflüchtigt wird. Dieses läßt sich auf direkte Weise nicht bestimmen. Denn durch Glühen des Bodens wird auch der Humus zerstört und neben dem chemisch gebundenen Wasser auch ein Teil des Humus mit bestimmt. Das chemisch gebundene Wasser läßt sich daher nur in der Weise ermitteln, daß man den Gesamt-Glühverlust des Bodens bestimmt und hiervon die unter 1) gefundene Menge hygroskopischen Wassers und die unter 3) gefundene Menge Humus abzieht; die Differenz giebt dann wenigstens ziemlich annähernd die Menge des chemisch gebundenen Wassers.

Zur Bestimmung des Gesamt-Glühverlustes werden etwa 10 g des Bodens möglichst schwach geglüht, bis aller Humus zerstört und verbrannt ist. Darauf wird der Glührückstand wiederholt mit kohlensaurem Ammon befeuchtet, auf dem Wasserbade eingetrocknet, zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammons schwach geglüht und diese Operation so oft wiederholt, bis keine Gewichtsveränderung mehr eintritt[3]).

Knop bestimmt den Gesamt-Glühverlust in der Weise, daß er 2 g Boden, d. h. Feinerde vorsichtig glüht, bis alles Organische eben verbrannt ist, sodann den Boden mit dem gleichen Volumen vorher fein geriebener reiner Oxalsäure bis zum Schmelzen derselben und darauf weiter erhitzt, bis die Oxalsäure eben zersetzt ist. Hierauf läßt man erkalten und wägt, vermischt nochmals mit der Hälfte der Oxalsäure, glüht und wägt wieder und so fort, bis das Gewicht constant geworden ist.

---

[3]) Bei hohem Gehalt des Bodens an kohlensauren Erden kann auch so noch leicht Kohlensäure mit verflüchtigt werden. Man muß alsdann die Menge dieses Verlustes ev. durch eine Bestimmung der Kohlensäure in dem Boden vor und nach dem Glühen kontrollieren und darnach den Gesamt-Glühverlust korrigieren.

Umgekehrt findet man bei vorhandenen größeren Mengen Eisenoxyduls, welches beim Glühen in Oxyd übergeht, etwas zu wenig Glühverlust. Dieser Fehler ist ev. durch Bestimmung des Eisenoxyduls und Abziehen des demselben entsprechenden Oxyd-Sauerstoffs vom Gesamt-Glühverlust zu korrigieren.

Digitized by Google

3. Bestimmung des Humus.

Da der Glühverlust außer dem Humus auch das chemisch gebundene Wasser einschließt, so muß der Humus noch besonders bestimmt werden.

a. Bestimmung des Humus durch Chromsäure bzw. saueres chromsaures Kalium.

5—10 g Boden werden in einem Kochfläschchen mit 20 cc Wasser und 30 cc concentrierter Schwefelsäure übergossen, vorsichtig umgeschüttelt, unter mehrmaligem Ausziehen der Luft aus dem Fläschchen stehen gelassen, bis das Gemisch erkaltet und die im Boden vorhandene fertig gebildete Kohlensäure vollständig entfernt ist. Darauf giebt man 5 g reine Chromsäure — auf 1 Teil vermutlich vorhandener organ. Substanz 15—20 g freie Chromsäure, von Kaliumbichromat entsprechend etwa $^1/_3$ mehr, also 7—8 g pro 5—10 g Boden oder etwa 25—30 g pro 1 Teil organ. Substanz — in das Fläschchen, verbindet dieses rasch mit einem Apparat[4]), welcher zunächst Waschflaschen mit concentrierter Schwefelsäure und einem Chlorcalciumrohr für die Absorption des mitgerissenen Wassers enthält und daran anschließend einen vorher gewogenen Geißler'schen Kaliapparat zur Absorption der Kohlensäure. Der Kaliapparat enthält Kalilauge, welche durch Lösung von 1 Teil Kalihydrat in 1 Teil Wasser hergestellt ist.

Nach erfolgter Zusammenstellung des Apparates erwärmt man die Mischung im Kölbchen anfangs nur sehr schwach, zuletzt aber bis auf 90—95° C., erhält die Flüssigkeit eine Zeitlang auf dieser Temperatur, entfernt alsdann die Lampe, leitet einige Zeit kohlensäurefreie Luft durch den ganzen Apparat und ermittelt die Gewichtszunahme des Kaliapparates.

Die Kohlensäure-Bestimmung wird wenigstens 1 Mal wiederholt; wenn die erhaltenen Resultate nur wenig von einander abweichen, nimmt man aus denselben das Mittel.

Um aus dem Kohlenstoffgehalt des Bodens die Menge der wasser- und stickstofffreien Humussubstanz wenigstens annähernd zu berechnen, pflegt man in dem Humus 58% C anzunehmen und demnach die gefundene Kohlensäure mit 0,471, oder den aus letzterer berechneten Kohlenstoff mit 1,724 zu multiplicieren.

Die Differenz im Gewichte des so berechneten Humus (+ dem direkt bestimmten Gesamt-Stickstoff im Boden) und des Glühverlustes des bei 100° C. getrockneten Bodens ist als chemisch oder überhaupt als fest gebundenes Wasser zu bezeichnen, welches bei 100° C. nicht flüchtig ist.

b. Bestimmung des Humus durch Elementaranalyse.

Die Bestimmung des Humus nach vorstehender Methode liefert indes zu niedrige Resultate, da nach G. Loges[5]) einige organische Stoffe z. B. Wurzelreste, Huminsäure ꝛc. durch die Chromsäure nicht vollständig oxydiert werden. Für eine sehr genaue Bestimmung des Kohlenstoff- (bzw. Humus-) Gehaltes muß man daher die Verbrennung des Bodens mit Kupferoxyd nach der Elementaranalyse ausführen.

[4]) Als solcher kann zweckmäßig der Kohlensäure-Bestimmungsapparat von R. Finkener dienen.

[5]) Landw. Versuchsst. 1883, Bd. 28, S. 229.

Digitized by Google

5—10 g Boden werden, um die fertig gebildete Kohlensäure auszutreiben, in Hofmeister'schen Glasschälchen mit verdünnter Phosphorsäurelösung — die von einigen Seiten vorgeschlagene schwefelige Säure ist nicht so empfehlenswert — auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der eingetrocknete Boden samt Glasschälchen mit pulverigem Kupferoxyd vermischt und in eine 60 cm lange Verbrennungsröhre gefüllt; an die mit Boden vermischte feinpulverige Kupferoxydschicht schließt sich — durch Asbestpfropfen abgetrennt — eine 20 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd, hieran zur Reduction des entstehenden Stickoxyds eine 10 bis 12 cm lange Kupferdrahtspirale — oder auch eine eben so lange Schicht von ganz feinem Silberdraht, welcher neben Reduction des Stickoxyds auch Chlor zurückhält —; man verbindet die Verbrennungsröhre in üblicher Weise zunächst mit einem Chlorcalciumrohr, dieses mit einem Kaliapparat und verfährt im übrigen genau wie bei einer Elementaranalyse.

Die Gewichtszunahme des vorher gewogenen Kaliapparats ergiebt die aus dem Humus gebildete Menge Kohlensäure.

Hat man die fertig gebildete Kohlensäure des Bodens nicht vorher durch Phosphorsäure ausgetrieben, sondern den Boden direkt verwendet, so muß man erstere für sich bestimmen und von der Gesamtmenge Kohlensäure abziehen.

4. Bestimmung der kohlensauren Erden.

Die kohlensauren Erden spielen selbst in geringen Mengen als Boden-Constituenten eine bedeutsame Rolle. Bei geringen Mengen vorhandener Kohlensäure kann letztere ausschließlich als an Kalk gebunden angesehen werden und berechnet man die Menge des vorhandenen kohlensauren Kalkes durch eine einfache Kohlensäure-Bestimmung.

a. Bestimmung der Kohlensäure.

α. Aus dem Gewichtsverlust. Das Verfahren beruht darauf, daß man in irgend einem vorher beschickten und gewogenen Kohlensäure-Bestimmungsapparat, z. B. dem von Mohr 2c., die Kohlensäure durch verdünnte Salzsäure (1:10) und schwaches Erwärmen austreibt, nach dem Erkalten den Rest der im Apparat noch vorhandenen Kohlensäure entweder durch Evacuieren oder Durchleiten von Luft mittelst eines Aspirators entfernt, dann den Apparat wieder wägt und den Gehalt an Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust berechnet.

Man wägt von dem Boden je nach dem Gehalt an Kohlensäure 1 bis 5 g ab, trocknet diese erst eine Stunde lang im Trockenschrank und bringt sie alsdann in den Kohlensäure-Bestimmungsapparat.

β. Durch direkte Wägung. Handelt es sich um eine möglichst genaue Bestimmung der Kohlensäure, so werden 1—5 g der vorher 1 Stunde bei 100° C. getrockneten Erde in ein mit doppelt durchbohrtem Kork versehenes Kölbchen gebracht; durch die eine Öffnung des Korkes führt ein Trichterrohr bis auf den Boden des Kölbchens, durch die andere ein Ableitungsrohr. Letzteres wird mit Waschapparaten, die conc. Schwefel-

Digitized by Google

säure und Chlorcalcium zur Absorption des mitgerissenen Wassers enthalten, verbunden und daran schließt sich ein Geißler'scher Kaliapparat, der vorher gewogen worden ist.

Nachdem man den Boden in das Entwickelungs-Kölbchen gegeben hat, wird der Apparat geschlossen, durch das Trichterrohr verdünnte Salzsäure zugegeben, zum schwachen Sieden erwärmt, schließlich kohlensäure-freie Luft durchgeleitet und der vorgelegte Kaliapparat wieder gewogen. Die Gewichtszunahme ergiebt die Menge Kohlensäure. Die Zusammenstellung eines derartigen Apparates ist jedem Chemiker geläufig; sehr zweckmäßig ist der Kohlensäure-Bestimmungsapparat dieser Art von R. Finkener.

Über die volumetrische Bestimmung der Kohlensäure in kalkreichen Böden vergl. unten „Mergel" bzw. „Kalkstein".

b. Bestimmung der kohlensauren Erden durch Auskochen mit Ammoniumnitrat.

Ist neben erheblicheren Mengen Calciumcarbonats auch Magnesiumcarbonat anzunehmen und zu bestimmen, so benutzt man hierzu die Eigenschaft des Ammoniumnitrats, sich mit den kohlensauren Erden in kohlensaures Ammon und salpetersaure Erden umzusetzen.

1—2 g des möglichst fein gepulverten und bei 100° C. getrockneten Bodens werden in eine Porzellanschale gegeben, mit 20 cc einer conc. Ammoniumnitratlösung und unter Bedecken mit einem Uhrglase $^1/_2$ Stunde lang gekocht, indem man zum Schluß das verdunstete Wasser durch Zusatz von heißem Wasser ersetzt, um eine Abscheidung von Ammoniumnitrat zu vermeiden.

Nachdem sich der Boden abgesetzt hat, dekantiert man die heiße Lösung durch ein Filter in einem Heißwasser-Trichter, wiederholt das Auskochen noch 2 mal und wäscht mit einer etwas verdünnteren heißen Lösung von Ammoniumnitrat aus.

Das mit Wasser stark verdünnte Filtrat wird bis zum Kochen erhitzt, mit einigen Tropfen Ammon versetzt, der Kalk in bekannter Weise mit Ammoniumoxalat gefällt und nach dem Trocknen und Glühen als CaO gewogen.

Das Filtrat vom Kalkniederschlage wird in einer Porzellanschale auf etwa die Hälfte eingedampft, mit einer Lösung von Natriumphosphat und darauf mit Ammoniak — bis zu $^1/_3$ der ganzen Lösung — versetzt. Nach 12 bis 24stündigem Stehen wird das ausgeschiedene phosphorsaure Ammon-Magnesium abfiltriert und in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

5. Bestimmung des Gypses.

Knop rechnet zu den Bodenconstituenten auch den Gyps, welcher wasserhaltig als Gyps oder Marienglas, wasserfrei als Anhydrit oder Karstenit in der Natur vorzukommen pflegt. Für gewöhnlich jedoch ist der Gyps in der Ackererde nur in sehr geringer Menge vorhanden und kann deshalb als Bodenconstituent von untergeordneter Bedeutung vernachlässigt werden.

Wo seine Ermittelung notwendig erscheint, bestimmt man im salzsauren Auszuge des Bodens die Schwefelsäure und berechnet aus dieser

Digitized by Google

den Gypsgehalt (vergl. weiter unten S. 30). Knop kocht eine entsprechende Menge Erde (2 g) mit einer Lösung von schwefelsäurefreiem Natriumcarbonat (20 g), womit sich der Gyps in Natriumsulfat und Calciumcarbonat umsetzt, und bestimmt die Schwefelsäure im Filtrat.

6. Bestimmung der aufgeschlossenen Silikatbasen.

Hierunter versteht man die durch Verwitterung aus den thonliefernden Silikaten ausgeschiedenen Mono- und Sesquioxyde (Aluminiumhydroxyd, und Ferrihydroxyd); die Menge derselben giebt uns daher den Grad der Verwitterung eines Bodens an und steht im allgemeinen die Qualität eines Bodens im geraden Verhältnis zu dem Gehalt an aufgeschlossenen Silikatbasen. Leider besitzen wir kein Mittel, die Menge der aufgeschlossenen Silikatbasen quantitativ zu bestimmen.

Verdünnte Säuren greifen auch einzelne Silikate als solche an. Die Menge Sesquioxyde, welche in einer Ackererde frei enthalten sind, hat man durch weinsaures Ammonium auszuziehen und zu bestimmen versucht, indes hat sich herausgestellt, daß dieses Lösungsmittel ebenfalls die fein verteilten Silikate angreift.

Knop ermittelt daher[6]) in der humus- und wasserfreien Feinerde, in dem sog. Feinboden, die neben Calciumsulfat und den kohlensauren Erden vorhandene Gesamtmenge an Kieselsäure, Sesquioxyden und Monoxyden, ferner den Gehalt an „Kieselsäure-Thon", worunter er den in verdünnter Salzsäure unlöslichen humusfreien Rückstand versteht und erhält die Menge der aufgeschlossenen Basen durch Subtraction der Menge des „Kieselsäure-Thons" von den Silikaten.

Das Aufschließen der Silikate geschieht in der Weise, daß man 1 g des vorher mit Oxalsäure auf constantes Gewicht gebrachten Feinbodens mit 10 g kohlensaurem Kalium-Natrium zusammenschmilzt. Man nimmt die Schmelze aus dem Tiegel, reinigt den letzteren, spült seinen Inhalt in eine Abdampfschale, fügt die zerkleinerte Schmelze hinzu und übergießt mit etwa 150 cc Wasser. Bei mäßigem Erwärmen ist die Masse binnen 2 Stunden vollständig erweicht. Hierauf wird mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft und die Kieselsäure, sowie im Filtrat die Sesquioxyde in bekannter Weise bestimmt. Die Monoxyde findet man aus dem Verlust; man addiert Calciumsulfat, die Carbonate von Calcium und Magnesium, Kieselsäure und Sesquioxyde zusammen und subtrahiert von 100 Feinboden. Natürlich kann eine solche Bestimmung der Monoxyde sehr wenig genau sein, da auf diese alle Fehler der Analyse zusammenfallen. Bezüglich der Sesquioxyde ist es sehr wünschenswert, daß nicht allein die Gesamtmenge, sondern auch Eisenoxyd und Thonerde jedes für sich bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Kieselsäure-Thons verfährt man, nachdem die kohlensauren Erden vorher bestimmt sind, genau nach folgender Vorschrift:

---

[6]) Knop: die Bonitierung der Ackererde, 1873 und Landw. Versuchsst. 1874. Bd. 17. S. 70.

Digitized by Google

2 g Feinerde werden mit 50 cc verdünnter Salzsäure, welche genau 5 % Chlorwasserstoff enthält, übergossen, dann für jedes Procent von kohlensaurem Magnesium 0,87 g HCl und für jedes Procent von kohlensaurem Calcium 0,73 g HCl mehr hinzugefügt und zur Trockne verdunstet. Darauf übergießt man den Rückstand mit 100 cc Wasser, fügt je nach dem Humusgehalt 1—2 g krystallisierter Chromsäure hinzu, erhitzt, ohne gerade zu kochen, bis der Humus zerstört ist, entfernt vom Feuer, gießt 20 cc gewöhnlicher concentrierter Salzsäure hinzu, mischt, bringt das Ganze auf das Filter und wäscht den Rückstand aus, bis die Flüssigkeit absolut farblos abläuft, trocknet, glüht und wägt; das Filter wird mit verbrannt. Dieser Rückstand wird als „Kieselsäure-Thon" aufgeführt; die Differenz zwischen demselben und der Gesamtmenge der Silikate zeigt an, wie viel an aufgeschlossenen Basen vorhanden ist.

Das Schema, welches Knop den Boden-Analysen giebt, ist hiernach z. B. folgendes:

In 100 Teilen Feinerde:

Glühverlust	Hygrosk. Wasser	10,2 %	
	Gebundenes Wasser	1,0 „	
	Humus	6,0 „	
			17,2 %
Feinboden			82,8 „
			100 %

In 100 Teilen Feinboden:

Sulfat von Calcium			0,2 %
Carbonat	von Calcium	6,6 %	
	„ Magnesium	1,2 „	
			7,8 %
Silikat	Kieselsäure	77,0 %	
	Sesquioxyde	13,5 „	
	Monoxyde	1,5 „	
			92,0 %
Kieselsäure-Thon			82,7 „
Aufgeschlossene Basen			9,3 „
Absorption (vergl. weiter unten)			134 „

7. Bestimmung des Thones.

a. Durch mechanische Analyse.

Bei einer Schlemmgeschwindigkeit von 0,2 mm im Schöne'schen Schlemmtrichter erhält man fast reinen Thon und die größte Menge desselben; bei einer Schlemmgeschwindigkeit von 2,0 mm sämtlichen im Boden enthaltenen Thon neben Feinsand.

Knop verfährt zur mechanischen Trennung des Thones vom Sand der Feinerde wie folgt: 5 g Feinerde werden zur Entfernung der kohlensauren Erden erst mit Salzsäure ausgelaugt, darauf zur Zerstörung des

Digitized by Google

Humus mit 1—2 g Chromsäure gekocht, wieder mit einer reichlichen Menge Salzsäure in der Siedhitze behandelt, dekantiert, und mit Wasser durch Dekantation ausgewaschen.

Zur weiteren Behandlung bereitet man sich eine Auflösung von 50 g Seife in 1 l schwachem Spiritus, so daß die Mischung etwa 50 % Alkohol enthält. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten, wird aber in gelinder Wärme wieder leicht flüssig. Den mit Salzsäure und Chromsäure behandelten Bodenrückstand übergießt man erst mit 100 cc destilliertem Wasser, setzt etwa 100 cc Seifenlösung hinzu und kocht einige Zeit; die thonigen Teile werden in der Seifenlösung schwebend erhalten, darauf gießt man den Inhalt der Schale in eine größere Schale von etwa 1 l Inhalt, in welche man vorher ein halbes Liter destilliertes Wasser und etwas Seifenlösung gegossen hat.

Der Inhalt der kleinen Schale wird in der größeren ausgewaschen, das Ganze absetzen gelassen und der Rückstand mit Seifenwasser so lange nachgewaschen, bis alle thonigen Teile entfernt sind. Der Rückstand wird getrocknet und als Quarzsand gewogen.

Hat man eine 2. Probe von 5 g Feinerde nur mit Salzsäure und Chromsäure behandelt, getrocknet und gewogen, so erhält man die Summe von Thon + Quarzsand und nach Abzug des letzteren die Menge Thon.

Diese Bestimmung des Thones (bzw. Sandes) ist aber nach Knop nur eine annähernde, weil der durch Seifenlösung schwebend gehaltene Thon auch noch feinste Quarzteilchen einschließt.

b. Durch chemische Analyse.

Will man in den bei 0,2 und 2,0 mm Geschwindigkeit getrennten Schlemmprodukten eine besondere Thonbestimmung durch chemische Analyse ausführen, so werden sie nach dem Trocknen und Wägen wieder vereinigt und genau gemischt. Von den gemischten thonreichen Schlemmprodukten — feine Thone, Löß- und Mergelsande können nach der Pulverung im Achatmörser direkt verwendet werden — werden 1—2 g in einem Wägeröhrchen erst anhaltend bei 100° C. getrocknet, darauf in ein weiteres ca. 40 cm langes, unten zugeschmolzenes, trocknes Kaliglasrohr gebracht und mit 20 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. conc. Schwefelsäure und 5 Vol. Wasser) versetzt. Enthält die thonige Masse kohlensaures Calcium, so setzt man das Rohr vorher in heißes Wasser, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Alsdann wird das Kaliglasrohr oben — an dem oberen Teil des Rohres darf nichts von der Thonmasse hängen — zugeschmolzen und in einem bekannten Schieß- oder Röhrenofen 6 Stunden lang bei 120° C. erhitzt.

Nach dem Erkalten wird der obere Teil der Röhre abgesprengt, indem man mit dem Diamanten ringsum einen Ring zieht und einen glühenden Glasstab dagegen hält. Der Inhalt der Röhre wird unter Nachspülen mit destilliertem Wasser in ein Becherglas entleert, bei Gegenwart von viel Gyps mit etwas Salzsäure versetzt, erwärmt, filtriert und ausgewaschen.

Enthält die aufzuschließende Thonsubstanz bzw. Boden noch Humus, so bewirkt man die Aufschließung am zweckmäßigsten — wenn auch mit nicht so gleichmäßigen Resultaten — in der Weise, daß man etwa 5 g Boden in einer Platinschale mit conc. Schwefelsäure zu einem Brei anrührt,

Digitized by Google

die Schwefelsäure in einem Sandbade oder auf einer Asbestplatte bei ganz kleiner Flamme verjagt und diese Operation zum 2. und 3. Male wiederholt.

Der von Schwefelsäure thunlichst befreite Rückstand wird mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, im Luftbade erwärmt, darauf mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht, filtriert und ausgewaschen.

Das Filtrat wird auf ein bestimmtes Volumen (250 oder 500 cc) gebracht und in einem aliquoten Teil 150 oder 100 cc nach Oxydation des Eisenoxyduls mittelst Bromwasser durch Zusatz von Ammoniak bis zu eben eintretender alkalischer Reaction Thonerde + Eisenoxydhydrat gefällt, filtriert, ausgewaschen, nach dem Trocknen geglüht und gewogen.

Ein zweiter aliquoter Teil der Lösung wird in derselben Weise gefällt, filtriert, ausgewaschen, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst, in einem Kolben mit Bunsen'schem Ventil mittelst chemisch-reinen Zinks reduziert und das Eisenoxydul durch Chamäleon in bekannter Weise titriert. Indem man die aus dem gefundenen Eisenoxydul berechnete Menge Eisenoxyd von obiger gewogener Fällung: Thonerde + Eisenoxyd abzieht, erhält man die Menge Thonerde.

Letztere wird nach der Forchhammer'schen Formel $Al_2O_3(SiO_2)_2 + H_2O$ mit 2,529 multipliciert, um die vorhandene Gesamtmenge Thon zu finden.

Dieses Verfahren ist aber nicht genau; denn zunächst rührt ein Teil der auf vorstehende Weise gefundenen Menge der in Salzsäure löslichen Thonerde nicht vom Thon als solchem her; ferner aber auch ist das Verhältnis von Thonerde : Kieselsäure nicht stets ein konstantes, sondern schwankt in den einzelnen Thonen innerhalb gewisser Grenzen.

Für genaue Untersuchungen empfiehlt es sich daher, die Thonmasse bzw. den Boden vorher mit Salzsäure auszukochen, darauf mit Schwefelsäure aufzuschließen und weiter den von der Aufschließung verbleibenden Rückstand zur Bestimmung der im Thon vorhandenen Kieselsäure mit einer Lösung von Natriumcarbonat und etwas Natronlauge auszukochen, das Filtrat nebst Waschwasser mit überschüssiger Salzsäure einzudampfen, die ausgeschiedene Kieselsäure zu sammeln und zu wägen (vgl. weiter unten S. 32).

8. Bestimmung des Sandes (Quarz + Silikate).

a. Bestimmung des Gesamtgehaltes.

Den Anteil an gröberem Sand (d. h. Quarz + Silikate) erfährt man durch Absieben mittelst eines Siebes von 3 bzw. 2 mm Lochweite; den Anteil an feinerem Sand dagegen durch die Schlemmanalyse; bei einer Schlemmgeschwindigkeit von 2 mm in der Sekunde wird die thonige Masse des Bodens ziemlich vollständig abgetrennt, und man erfährt den Gehalt an Sand und die Körnung desselben, wie oben S. 9—12 beschrieben ist.

Auch kann zur annähernden Bestimmung des Sandgehaltes die unter 7a beschriebene Methode von Knop dienen; ferner die Methode von A. Müller mit Phosphorsäure (vergl. unter „Untersuchung von Gesteinen und deren Verwitterungsprodukte" Nr. 6). Eine genaue Bestimmung des Sandgehaltes sowie eine Trennung des Quarzsandes von den Silikaten ist jedoch nur durch die chemische Analyse möglich; vergl. S. 34—37.

Digitized by Google

b. Petrographische Bestimmung der gröberen Gemengteile des Sandes.

Die mechanisch abgetrennten gröberen Gemengteile eines Sandes schließen außer Quarzsand mitunter sehr verschiedenartige Bestandteile (Feldspat und Silikate aller Art 2c.) ein, deren petrographische Bestimmung sowohl in geologischer Hinsicht für Herkunft und Bildung eines Bodens, wie auch in agronomischer Beziehung für die Beurteilung des Bodens als Pflanzennährmedium von Bedeutung ist. Einen gewissen Aufschluß über die Natur dieser Gemengteile erhält man, wenn man den abgesiebten bzw. abgeschlemmten Sand anfeuchtet, mit Hülfe einer Lupe und Pincette die gleichartigen Bestandteile auslieſt und sie auf Farbe, Glanz und Härte — am besten nach der Mohs'schen Härteskala — auf Spaltbarkeit, Schmelzbarkeit und auf magnetische Eigenschaft prüft; kleine Kalksteinchen geben sich dadurch zu erkennen, daß sie mit verdünnter Salzsäure Kohlensäure entwickeln.

Eine weitere Trennung kann dadurch bewirkt werden, daß die Gemengteile in *specifisch sehr schwere Flüssigkeiten* gebracht werden.

Thoulet stellt zu dem Zweck durch abwechselndes Eintragen von Quecksilberjodid und Jodkalium in Wasser eine Lösung von 2,77 spec. Gew. (bei 11—15° C.) her und bewirkt durch diese eine Abscheidung aller Körper von höherem spec. Gew.; durch Verdünnen der Lösung lassen sich auch die Körper von geringerem spec. Gew. von einander trennen.

Goldschmidt löst 210 g Jodkalium und 280 g Quecksilberjodid in 25 cc destilliertem Wasser und erzielt eine Lösung von 3,196 spec. Gew., auf welcher z. B. Flußspat (von 3,1—3,2 spec. Gew.) schwimmt.

Rohrbach nimmt 100 Teile Jodbarium und 130 Teile Jodqueckſilber auf 20 cc Wasser, erhitzt im Ölbade auf 150—200° C. und filtriert; die Lösung hat ein spec. Gew. von 3,39, auf welcher Topas schwimmt

Von *Klein* ist zu dem Zweck Cadmiumborowolframat vorgeschlagen, welches bei 75° C. in seinem Kryſtallwasser schmilzt und eine Lösung von 3,3—3,6 spec. Gew. liefert, indes Carbonate und Sulfite angreift.

Mit Hülfe derartiger Lösungen[7]) unter Berücksichtigung der nachstehenden spec. Gewichte lassen sich die besonderen Gemengteile des abgesiebten bzw. abgeschlemmten Sandes trennen und bestimmen. Die spec. Gewichte sind folgende:

Gyps	2,2 —2,4	Kaliglimmer . . .	2,76—3,1
Orthoklas . . .	2,53—2,58	Augit	2,88—3,5
Albit	2,62—2,67	Turmalin . . .	2,94—3,24
Oligoklas . . .	2,63—2,68	Hornblende . . .	2,9 —3,3
Quarz	2,65	Flußspat	3,1 —3,2
Kalkspat	2,65—2,80	Rutil	4,2 —4,3
Anorthit	2,67—2,76	Schwerspat . . .	4,3 —4,7
Magnesiaglimmer .	2,74—3,13	Pyrit (Schwefelkies)	4,9 —5,2
		Magneteisenerz . .	4,9 —5,2

[7]) Thoulet und Brögger haben für diese Art Untersuchungen besondere Scheideapparate bzw. Scheidetrichter (vergl. Wahnschaffe: Anleitung zur wissensch. Bodenuntersuchung. Berlin 1887. S. 80 u. 81.) angefertigt.

Digitized by Google

IV. Chemische Analyse.

Die chemische Analyse des Bodens bezweckt die quantitative Bestimmung der einzelnen chemischen Elemente bzw. der Pflanzennährstoffe in demselben. Bei einem homogenen Boden könnte man die Menge der einzelnen chemischen Bestandteile am schnellsten in der Weise bestimmen, daß man den Boden einerseits mit Natriumcarbonat (auf 1—2 g Boden die 5—6 fache Menge von wasserfreiem Natriumcarbonat) zur Bestimmung von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Mangan, Kalk, Magnesia aufschließt, andererseits den Boden (nach dem Glühen) zur Bestimmung der Alkalien (Kali und Natron) mit Flußsäure behandelt. Auf diese Weise erhält man aber kein klares Bild darüber, in welcher Form die einzelnen Elemente in dem Boden enthalten sind.

Zur besseren Beurteilung der chemischen Constitution eines Bodens wird derselbe einer successiven Behandlung unterworfen:

1. Mit schwächeren Säuren (Salzsäure).
2. „ conc. Schwefelsäure.
3. „ Flußsäure.

Als schwächere Säuren verwendet man neben der Salzsäure (kalt und in der Siedhitze) auch wohl kohlensäure- oder essigsäurehaltiges Wasser, welche letztere Lösungsmittel einen Anhaltepunkt darüber geben sollen, wie viel von den mineralischen Nährstoffen des Bodens in leicht aufnehmbarer Form für die Pflanzen vorhanden sind. Wenngleich dieses nicht der Fall ist und sein kann, da bei der Lösung der Nährstoffe des Bodens nicht das kohlensäure- oder humussäurehaltige Wasser des Bodens allein in Betracht kommt, sondern die Wechselwirkung zwischen Pflanzenwurzeln bzw. deren Ausscheidungen und den Boden-Agentien, so kann die Behandlung mit verschieden starken Lösungsmitteln doch zur Kennzeichnung des Bodens mit beitragen und möge hier die Behandlung des Bodens mit verschiedenen schwachen Säuren beschrieben werden.

1. Behandlung des Bodens mit schwachen Säuren.

a. Mit Kohlensäure-haltigem Wasser.

1500 g lufttrockner Boden werden mit 6000 cc des mit Kohlensäure zu $^1/_4$ gesättigten Wassers — abzüglich der schon vorhandenen und bei 100° C. sich verflüchtigenden Menge Wasser — in einer gut verschließbaren Flasche übergossen und durchgeschüttelt. Das $^1/_4$ gesättigte kohlensäurehaltige Wasser bereitet man in der Weise, daß man 1500 cc Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und mittlerem Luftdruck vollständig mit Kohlensäure sättigt und darauf mit 4500 cc Wasser verdünnt.

Der Boden bleibt mit dem Wasser 3 Tage lang unter häufigem und regelmäßig wiederholtem Rollen der Flasche auf einer weichen Unterlage in Berührung; darauf werden $^2/_3$ der Flüssigkeit, nämlich 4000 cc — entsprechend 1000 g Boden — möglichst klar abgegossen oder mittelst eines Hebers abgezogen, dieselben in einer luftdicht verschlossenen Flasche noch etwa 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen und durch ein doppeltes Filter unter Bedecken des Trichters abfiltriert.

Digitized by Google

Ist das Filtrat nicht klar, so dampft man dasselbe unter Zusatz von Salzsäure auf etwa 300—400 cc ein, filtriert von dem ausgeschiedenen Thon ab und bringt das Filtrat incl. Waschwasser auf 500 cc. Soll der Boden mehrmals mit kohlensäurehaltigem Wasser[8]) behandelt werden, so ersetzt man die abgegossenen 4000 cc durch ein gleiches Quantum neuen, mit Kohlensäure zu $^1/_4$ gesättigten Wassers, läßt wiederum 3 Tage unter häufigem Rollen des Gefäßes stehen, gießt nach Verlauf dieser Zeit abermals 4000 cc ab und wiederholt diese Operation zum 3. und 4. Male oder nach Umständen noch öfter.

Von dem Filtrat dient ein aliquoter Teil, etwa 1000 cc = 250 g Boden zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile, wie sie weiter unten für die salzsauren Auszüge beschrieben ist.

Erscheint auch die Bestimmung der in essigsäurehaltigem Wasser löslichen Bodenbestandteile erwünscht, so werden ebenfalls 1500 g Boden mit 6000 cc Wasser von 1, 2 oder 5 % Essigsäure-Gehalt behandelt, hiervon ebenfalls 4000 cc abfiltriert und je nach dem Gehalt 500 cc oder 1000 cc zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile verwendet.

b. Behandlung des Bodens mit kalter conc. Salzsäure.

450 g lufttrockner Boden werden in einer mit Glasstöpsel versehenen, hinreichend geräumigen Flasche mit 1500 cc conc. reiner Salzsäure von 1,15 spec. Gew. übergossen und damit unter häufigem Umschütteln 48 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur (14—18° C.) in Berührung gelassen. Hierauf werden von der Flüssigkeit 1000 cc entsprechend 300 g Boden abfiltriert und dienen aliquote Teile des Filtrates (je 200 cc entsprechend 60 g Boden, oder für die Bestimmung der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Alkalien auch die doppelte Menge[9])) zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile.

c. Behandlung des Bodens mit heißer conc. Salzsäure.

150 g lufttrockner Boden[10]) werden in einem geräumigen Glaskolben mit 300 cc conc. reiner Salzsäure von 1,15 spec. Gew. übergossen, unter häufigem Umschütteln der ganzen Masse bis zum Kochen erhitzt, genau eine Stunde lang im Kochen erhalten, hierauf mit etwa dem doppelten Volumen heißen Wassers verdünnt und nach kurzem Stehen durch ein hinreichend

---

[8]) Ulbricht hat (Landw. Versuchsst. V. S. 200) und W. Wolf u. Jani haben (Landw. Jahrbücher 1873. II. S. 392) gefunden, daß der 1. Auszug mit CO_2-haltigem Wasser zwar mehr Pflanzennährstoffe enthält, als die späteren Auszüge; daß jedoch mit dem 2. und 3. Auszuge bei Anwendung stets gleicher Wassermengen hinsichtlich der Menge der gelösten Stoffe eine beinahe constante Größe erreicht wird, welche mit der chemischen Constitution des Bodens und seinem Gehalt an absorbierten Nährstoffen sowie mit der länger anhaltenden Fruchtbarkeit desselben in Zusammenhang zu stehen scheint.

[9]) Bei kalkreichen Böden nimmt man zur quantitativen Bestimmung des Kalkes entsprechend weniger.

[10]) Bei kalkreichen Bodenarten und Gesteinen verwendet man hierzu den Rückstand von der Behandlung mit kalter Salzsäure; in diesem Falle wird die ganze kalte salzsaure Flüssigkeit abfiltriert, der Rückstand ausgewaschen und mit heißer Salzsäure weiter behandelt.

Digitized by Google

großes, in seinem unteren Teile doppeltes Filter filtriert. Der ungelöste Rückstand wird im Kolben noch 3mal mit heißem Wasser behandelt, dann unter Umschütteln, so daß auch die gröberen Teile gleichzeitig mit aus dem Kolben gespült werden, aufs Filter[11]) gebracht und noch weiter bis zum Verschwinden der Chlor-Reaction mit heißem Wasser behandelt.

Um das Abscheiden von schleimiger organischer Substanz im Filtrat zu vermeiden, setzt man gleich anfangs zu der Salzsäure zweckmäßig etwas Salpetersäure.

Das Gesamt-Filtrat (salzsaure Lösung + Waschwasser) wird unter Zusatz von etwas Salpetersäure eingedunstet und auf 1000 cc gebracht. Hiervon dienen 200 cc = 30 g Boden (oder für die Bestimmung der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Alkalien auch die doppelte Menge) zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile.

Die Untersuchung der vorstehenden Lösungen (mit kohlensäurehaltigem Wasser, mit kalter und heißer Salzsäure) auf die einzelnen Bestandteile erfolgt übereinstimmend nach folgenden empfehlenswerten Methoden:

Untersuchung der sauren Lösungen.

α. Bestimmung der gelösten Kieselsäure (und Zerstörung des Humus).

Die obigen salzsauren oder salzsauer gemachten Lösungen werden auf dem Wasserbade in einer glasierten Porzellanschale zur Trockne verdampft, indem man gegen Ende etwas conc. Salpetersäure zusetzt, um die organischen Substanzen sowie Eisenoxydul zu oxydieren. Den trockenen Rückstand feuchtet man nochmals mit conc. Salpetersäure an und dampft abermals zur Trockne ein. Zur Verjagung der Salpetersäure feuchtet man wieder mit Salzsäure an, verdunstet diese erst auf dem Wasserbade, erwärmt den Trockenrückstand eine Zeitlang im Luftbade und nimmt schließlich mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser auf. Die unlöslich gewordene Kieselsäure wird abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat wird zur Bestimmung der sonstigen Bestandteile verwendet[12]).

---

[11]) Zur Beschleunigung der Filtration kann man auch die feinsten Teile des Rückstandes mit heißem Wasser abschlemmen, den gröberen Sand erst aufs Filter bringen und darauf die feinsten Teile gießen.

[12]) Da bei sehr humusreichen Bodenarten die organischen Substanzen durch das Abdampfen mit Königswasser nur unvollkommen zerstört werden, die letzteren aber die Fällung der Hydrate, wie auch der Phosphate des Eisenoxyds und der Thonerde beeinträchtigen, so wird die zur Verwendung kommende Lösung in einer Platinschale fast zur Trockne gebracht, dann mit reiner Kalilauge bis zum starken Vorwalten versetzt, das Ganze unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium und Salpeter zur Trockne verdampft und bis zur Zerstörung der organischen Substanzen geglüht. Der Rückstand wird mit Wasser aufgeweicht, die Lösung in einen Kolben abgegossen, das in Wasser Unlösliche — nachdem man es in ein Glas- oder Porzellangefäß gebracht hat — mit Salzsäure bis zur Lösung erwärmt und beide Lösungen vereinigt. Man bestimmt in der einen Hälfte Eisenoxyd, Thonerde, Mangan, Kalk und Magnesia, in der anderen Hälfte die Phosphorsäure.

Schwefelsäure und Alkalien werden in der nach oben unter α vorbereiteten Lösung bestimmt. —

Digitized by Google

β. Bestimmung des Eisenoxyds, der Thonerde und Phosphorsäure.

1. Bestimmung derselben zusammen. Die von der Kieselsäure abfiltrierte Flüssigkeit entsprechend 30 oder 60 oder 250 g Boden wird successive mit kleinen Portionen von kohlensaurem Natrium annähernd neutralisiert, bis eine schwache Trübung entsteht, dann macht man die Lösung unter Umrühren durch einige Tropfen Salzsäure wieder klar, erhitzt bis zum Kochen, fügt einen Überschuß von essigsaurem Natrium hinzu und setzt das Kochen eine Zeitlang fort, um die ganze Menge des Eisenoxyds und der Thonerde als basischessigsaure Salze nebst der Phosphorsäure abzuscheiden.

Um jede Spur Mangan von dem Eisenoxyd ꝛc. zu trennen, löst man den abfiltrierten Niederschlag in Salzsäure wieder auf und fällt nochmals mit essigsaurem Natrium, filtriert, wäscht gut aus und vereinigt beide Filtrate sowie die Waschwässer. —

Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht in Schwefelsäure gelöst und die Lösung in 2 Teile geteilt; die eine Hälfte wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert und als $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ gewogen; die andere Hälfte dient

2. zur Bestimmung des Eisenoxyds. Man bringt die schwefelsaure Lösung in einen Glaskolben, leitet einige Zeit Kohlensäure über die Flüssigkeit, um die Luft zu verdrängen und reduziert[13]) das Eisenoxyd unter Zusatz von schwefligsaurem Natrium oder mit reinem Zinkmetall zu Oxydul, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit mit titrierter $^1/_{10}$ Chamäleonlösung bestimmt wird.

Bei Anwendung von schwefligsaurem Natrium muß, nach erfolgter Reduktion des Eisenoxyds, die Flüssigkeit so lange gekocht werden, bis der Überschuß der schwefligen Säure vollständig entfernt ist, bevor der Eisengehalt mittelst der titrierten Chamäleonlösung bestimmt werden kann. — Die reduzierte Lösung darf keine Reaktion mit Rhodankalium geben. —

Um den Titer der Chamäleonlösung festzustellen, löst man entweder 1 g feinen, mit Smirgelpapier blank geputzten, weichen Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure, oder auch eine entsprechende Menge von Eisendoppelsalz (krystallisiertes schwefelsaures Ferro-Ammon, welches genau $^1/_7$ des Gewichtes an metallischem Eisen enthält) in Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure auf, wobei man durch einen Strom von Kohlensäuregas den Zutritt der atmosphärischen Luft abhält.

Bei den wässrigen bzw. kohlensäurehaltigen Wasser-Auszügen wird nicht direkt $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$ gefällt wie in (β 1) beschrieben, sondern man versetzt mit einem kleinen Volumen von sehr verdünnter, genau titrierter Eisenchloridlösung, erwärmt dann und fällt durch schwache Übersättigung mit Ammoniak. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen auf dem Filter sofort wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak abermals aus dieser Lösung ausgeschieden, gut ausgewaschen, nach dem Trocknen und Glühen gewogen. Die Menge des in Form von Eisenchlorid zugesetzten Eisenoxyds wird in Abzug gebracht. Der gewogene Rückstand wird in rauchender Salzsäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft, die trockne Masse bis zum Verschwinden des Chlorgeruches mit Salpetersäure digeriert und zur Bestimmung der Phosphorsäure unter Anwendung von molybdänsaurem Ammon nach (β 3) benutzt.

---

[13]) In der Flüssigkeit darf hierbei keine Spur von Salpetersäure zugegen sein (Zeitschrift f. anal. Chem. VI, 116).

Digitized by Google

Die Menge des im wässrigen Auszug der Ackererde enthaltenen Eisenoxyds und der Thonerde ist meist so unbedeutend, daß es kaum nötig sein dürfte, diese Stoffe quantitativ zu ermitteln (ausgenommen jedoch, wenn der zu untersuchende Boden eine saure und stark humose Beschaffenheit hat oder sonstwie Eisenoxydulverbindungen vermutet werden; man wird daher häufig den Ammoniak-Niederschlag nicht zu glühen und zu wägen brauchen, sondern sofort in Salpetersäure auflösen und zur Bestimmung der Phosphorsäure verwenden können. Der Zusatz von Eisenchlorid zu der betreffenden Flüssigkeit erfolgt, um sicher zu sein, daß die ganze Menge der etwa vorhandenen Phosphorsäure in den Ammoniak-Niederschlag übergeht; sollte in einzelnen Fällen schon durch Wasser eine nicht unbedeutende Menge Eisen aus dem Boden gelöst worden sein, dann ist ein weiterer Zusatz von Eisen unnötig. Eine wiederholte Auflösung des Ammoniak-Niederschlages in Salzsäure muß vorgenommen werden, weil der erst entstehende Niederschlag leicht eine kleine Menge von Schwefelsäure und namentlich von kohlensaurem Calcium enthalten kann, ein Zusatz von Essigsäure aber bezüglich der später in derselben Flüssigkeit vorzunehmenden Alkali-Bestimmung mit Unbequemlichkeiten verbunden ist.

3. Bestimmung der Phosphorsäure. Eine gleich große 30 oder 60 oder 250 g Boden entsprechende Menge der ursprünglichen Lösung wird wie unter (α) angegeben behandelt und die nach Abscheiden der Kieselsäure erhaltene salzsaure Lösung erst ammoniakalisch, dann salpetersauer gemacht und mit molybdänsaurem Ammon gefällt. Man läßt 6—12 Stunden lang bei einer Temperatur von 40—60° C. stehen und verfährt dann weiter wie bei Düngemittel (weiter unten) angegeben ist.

Indem man von der Gewichtsmenge unter (β 1) das unter (β 2) bestimmte Fe_2O_3 sowie die Hälfte der hier unter β 3 bestimmten P_2O_5 abzieht, erhält man die Menge der Thonerde (Al_2O_3). —

Man kann auch die von der Kieselsäure befreite Lösung vor der Phosphorsäurefällung von den Hauptmengen des Eisens befreien, indem man die salzsaure Lösung in einem Glaskolben bis zum Kochen erhitzt, dann die Flamme entfernt und so lange eine Lösung von schwefligsaurem Natrium zusetzt, bis diese Flüssigkeit fast ganz entfärbt ist. Hierauf wird gekocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, die noch vorhandene freie Salzsäure mit kohlensaurem Natrium beinahe gesättigt, kurz aufgekocht, sodann einige Tropfen Chlorwasser zugesetzt und mit essigsaurem Natrium gefällt. Der dadurch gebildete Niederschlag enthält sehr wenig Eisenoxyd, dagegen Thonerde und die ganze Menge der vorhandenen Phosphorsäure.

Dieser Niederschlag wird dann in wenig Salzsäure gelöst und weiter wie oben behandelt.

Die vorherige Abscheidung des Eisenoxyds ist unter Umständen zu empfehlen, weil große Mengen Eisenoxyd neben geringen Mengen Phosphorsäure die Fällung der letzteren mit Molybdänlösung beeinträchtigen.

Über Darstellung der Molybdänsäurelösung siehe unter „Lösungen" No. 9 am Schluß.

M. Märcker (Vers. St. Halle) wendet folgendes einfache und schnelle Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure an, wenn es sich um Ermittelung dieser allein handelt:

25 g Boden werden mit 20 cc rauchender Salpetersäure und 50 cc conc. Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde gekocht, die Lösung nach dem Erkalten auf 500 cc aufgefüllt und hiervon 100 cc = 5 g Boden zur Fällung verwendet; dieselben werden mit Ammoniak übersättigt, wieder schwach ange-

Digitized by Google

säuert, nach dem Erkalten mit 50 cc Citratlösung (nach Märcker bereitet, vgl. unter „Lösungen" No. 13 am Schluß) und 25 cc Magnesiamixtur versetzt, $^1/_2$ Stunde mittelst Rührapparat umgerührt und erst nach 24 bis 48 stündigem Stehen abfiltriert.

γ. Bestimmung des Mangans.

In der von dem Eisenoxyd-Thonerde-Niederschlag abfiltrierten, schwach essigsauren Flüssigkeit wird, nachdem dieselbe etwas, aber nicht zu stark concentriert worden ist, das etwa vorhandene Mangan ermittelt, indem man unter gelindem Erwärmen entweder unterchlorigsaures Natrium zusetzt oder Chlorgas durch die auf 60—70° C. erhitzte Flüssigkeit bis zur Sättigung derselben hindurchleitet.

Die Flüssigkeit darf hierbei natürlich keine Spur von Ammonsalz enthalten (wegen Bildung von Chlorstickstoff!). Wendet man unterchlorigsaures Natrium oder auch eine Auflösung von Brom in Natronlauge an, so kann durch den Zusatz eine Neutralisation der Säure stattfinden; es ist alsdann ein weiterer Zusatz von Essigsäure erforderlich und zu beachten, daß die Flüssigkeit stets schwach sauer bleibt.

Das Mangan wird durch Chlor 2c. als voluminöses, braunschwarzes Superoxyd ausgeschieden; man filtriert dasselbe ab, wäscht gut aus, löst es nach dem Trocknen möglichst vollständig von dem Filter ab, verbrennt das letztere und behandelt das ganze mit Salzsäure. Die so dargestellte Lösung wird, nachdem die Salzsäure großenteils verdampft worden ist, mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Ammon schwach übersättigt, sodann 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen gelassen, hierauf das ausgefällte kohlensaure Mangan abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, nach dem Verbrennen des Filters bis zum constanten Gewicht des Rückstandes geglüht und dieser als Maganoxyduloxyd in Rechnung gebracht.

Bei Anwendung von kohlensaurem Natrium anstatt des kohlensauren Ammons muß man Filtrat und Waschflüssigkeit zur Trockne eindampfen, den Rückstand mit Wasser aufnehmen und die hierbei ungelöst bleibenden Flocken von Manganoxyd auf einem besonderen Filter sammeln, auswaschen und mit dem Hauptniederschlag glühen; die geglühte Masse ist dann noch mit siedendem Wasser wiederholt auszuziehen, auf einem kleinen Filter auszuwaschen und wiederum zu glühen, bis das Gewicht constant bleibt.

Am bequemsten fällt man das Mangan mit Bromluft[14]). Ein durch Wassertrommelgebläse erzeugter Luftstrom geht durch eine Bromwasser-enthaltende Waschflasche, auf deren Boden sich Brom befindet, tritt dann mit Bromdampf geschwängert durch eine möglichst kurze Gummischlauchverbindung und durch eine in doppelt durchbohrtem Kautschukstöpsel steckende Glasröhre in die sehr stark ammoniakalisch[15]) gemachte, nicht eingedampfte Manganlösung, die sich in einem großen Erlenmeyer'schen Kochkolben befindet. Die abgehenden Dämpfe gelangen mittelst einer Rohrleitung ins Freie. Wenn die schwarzbraunen Flocken des Manganniederschlags sich scharf abgeschieden in der Flüssigkeit zeigen und letztere bei durchfallen-

[14]) Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 520.
[15]) Das hierzu verwendete Ammon muß vollständig kohlensäurefrei sein.

Digitized by Google

dem Lichte nur noch bräunlich bis gelblich von sehr fein verteiltem Niederschlage erscheint, so ist die Fällung beendet. Die Flüssigkeit muß nach der Fällung noch ammoniakalisch sein; man setze deshalb vor derselben einen ziemlichen Überschuß von Ammoniak hinzu; dann hat man weder die Bildung von Bromstickstoff noch eine unvollständige Fällung zu befürchten. In der Regel genügt zur Fällung von schon ziemlich bedeutenden Mengen Mangan ein etwa 15—20 Minuten langes Durchleiten. Nach beendeter Fällung vertauscht man die Bromflasche mit einer solchen, die ammoniakalisches Wasser enthält und läßt etwa 15 Minuten lang einen lebhaften Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen, welcher zurückgehaltenes Gas austreibt; auch wird der Niederschlag sehr feinflockig und setzt sich gut ab. Man filtriert dann, wäscht mit kaltem Wasser aus und verfährt mit dem Mangansuperoxyd weiter wie oben angegeben.

δ. Bestimmung des Kalkes.

Die von dem Mangansuperoxyd abfiltrierte Flüssigkeit erhitzt man bis zum Sieden, neutralisiert (wenn das Mangan aus saurer Lösung gefällt worden ist) mit Ammoniak und fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon in der Siedhitze, läßt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus und wägt denselben entweder:

1. als kohlensauren Kalk ($CaCO_3$), indem man den oxalsauren Kalk über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner verbrennt. Das so gebildete kohlensaure Calcium verliert beim schwachen Glühen keine Kohlensäure. Zur Sicherheit wird dasselbe jedoch mit kohlensaurem Ammon behandelt, indem man kleine Stückchen davon in den Tiegel wirft und bei aufgelegtem Deckel erhitzt, bis das Gewicht des kohlensauren Calciums nach wiederholter Operation unverändert bleibt; oder:

2. als schwefelsauren Kalk ($CaSO_4$). Man setzt zweckmäßig schon zu dem oxalsauren Calcium die Schwefelsäure zu und glüht dann nach dem Verbrennen des Filters den Rückstand, setzt nochmals etwas Schwefelsäure zu und glüht abermals. Auch läßt sich das kohlensaure Calcium durch Erhitzen mit schwefelsaurem Ammon bequem in das Sulfat umwandeln, oder am einfachsten:

3. als Calciumoxyd (CaO). Man glüht einfach den oxalsauren Kalk im bedeckten Tiegel auf dem Gebläse bis zum constanten Gewicht, je nach der Menge 10—15 Minuten.

Wenn neben dem Kalk ziemlich viel Magnesia zugegen ist, so muß man das oxalsaure Calcium auf dem Filter in Salzsäure lösen und aus dieser Lösung unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammon durch Übersättigung mit Ammoniak nochmals fällen[16]); die Filtrate von beiden Fällungen werden sodann mit einander vereinigt.

ε. Bestimmung der Magnesia.

Das Filtrat vom oxalsauren Calcium wird, wenn nötig, etwas eingeengt, sodann in der erkalteten Lösung die Magnesia mit phosphorsaurem

[16]) Zeitschrift f. anal. Chem. VII, 310.

Digitized by Google

Natrium oder nach Mohr[17]) besser mit phosphorsaurem Natrium-Ammon gefällt. Durch tüchtiges Umrühren beschleunigt man die Fällung, setzt dann noch $^1/_3$ des Volumens Ammoniak von 0,96 spez. Gew. hinzu und läßt 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen. Sodann wird filtriert, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 Teil Ammoniak von 0,96 spez. Gew. und 3 Teile Wasser) ausgewaschen, getrocknet, erst über gewöhnlicher Flamme das Filter weiß gebrannt, dann 5 Minuten im Gebläse geglüht, und als pyrophosphorsaures Magnesium ($Mg_2P_2O_7$) gewogen.

Wenn in dem geglühten pyrophosphorsauren Magnesium noch kohlige Teilchen vorhanden sind, so können diese unter Anwendung von etwas Salpetersäure oder salpetersaurem Ammon entfernt werden, wobei man aber anfangs sehr gelinde und vorsichtig erhitzen muß.

Bei den wässrigen Bodenauszügen werden, wenn in der Gesamtlösung alle Bestandteile bestimmt werden sollen, die Filtrate des Ammoniak-Niederschlages (Fe_2O_3, Al_2O_3, P_2O_5) nebst Waschwasser vereinigt und daraus unter Erwärmen der Flüssigkeit in der Siedhitze der Kalk mit reinem oxalsauren Ammon ausgefällt.

Nach der Abscheidung des Kalkes wird die Flüssigkeit durch Eindampfen auf ein kleineres Volum gebracht, hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert und durch Chlorbariumlösung die vorhandene Schwefelsäure kochend gefällt, der Niederschlag jedoch erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert und ausgewaschen.

Das Filtrat sättigt man mit Ammoniak und versetzt mit kohlensaurem Ammon, digeriert in mäßiger Wärme, entfernt den gebildeten Niederschlag, dampft das Filtrat zur Trockne ein und behandelt den Rückstand behufs der Trennung der Magnesia von den Alkalien, wie unter (ζ 2) angegeben ist.

Die nach der Behandlung des schwach geglühten Rückstandes mit Oxalsäure ꝛc. erhaltene, durch Wasser nicht gelöste Substanz wird mit Salzsäure digeriert, aus der Lösung die noch vorhandenen kleinen Mengen von Baryt mit Schwefelsäure abgeschieden, dann mit Ammoniak übersättigt (vielleicht Spuren von Thonerde), mit ein wenig oxalsaurem Ammon versetzt (vielleicht Spuren von Kalk) und endlich durch phosphorsaures Natrium die vorhandene Magnesia gefällt.

Aus dem letzteren Niederschlag berechnet man, nach dem Auswaschen desselben mit ammoniakhaltigem Wasser, Glühen und Wägen, die Menge der Magnesia. Der durch kohlensaures Ammon gebildete Niederschlag ist ebenfalls, nach Auflösen in Salzsäure, Abscheiden des Baryts mit Schwefelsäure ꝛc. auf Magnesia zu prüfen.

ζ. Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien.

Hierzu nimmt man eine 3. Portion der ursprünglichen Lösung, welche zunächst wie unter (α S. 25) behandelt wird. Die nach Filtration der abgeschiedenen Kieselsäure erhaltene salzsaure Lösung dient:

1. Zur Bestimmung der Schwefelsäure. Man macht die Lösung zuerst ammoniakalisch, sodann wieder salzsauer (Anwesenheit von Chlorammonium begünstigt das rasche Absetzen des schwefelsauren Bariums), erhitzt zum Sieden und fällt die Schwefelsäure mit heißer Chlorbariumlösung, erhält noch einige Zeit im Kochen und läßt 12—24 Stunden[18]) in der

[17]) Zeitschrift f. anal. Chem. XII, 36.

[18]) Bei geringen Mengen Schwefelsäure in Böden bedarf es langer Zeit zur Abscheidung des $BaSO_4$. Bei eisenreichen Böden empfiehlt sich, das Eisenoxyd erst durch Ammoniak abzuscheiden und aus dem mit Salzsäure wieder angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure zu fällen.

Digitized by Google

Wärme stehen, filtriert, wäscht anfangs mit warmem salzsäurehaltigen Wasser, dann blos mit warmem destillierten Wasser gut aus, trocknet, glüht und wägt.

Das schwefelsaure Barium (das Filter ist für sich zu verbrennen) wird nach dem Glühen mit Salpetersäure angefeuchtet und nach dem Verdunsten derselben nochmals geglüht. Der Rückstand darf nicht basisch reagieren; ist dieses der Fall, so wird er mit verdünnter Salzsäure digeriert, der salzsaure Auszug fast bis zur Trockne eingedampft und daraus nach Zusatz von Wasser noch kleine Mengen von schwefelsaurem Barium abgeschieden[19]).

2. Zur Bestimmung der Alkalien. Die von dem schwefelsauren Barium abfiltrierte Flüssigkeit fällt man unter Erwärmen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon[20]), digeriert längere Zeit, filtriert und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus.

Das Filtrat bringt man entweder am besten in eine große Platinschale oder, wenn diese nicht vorhanden, in eine glasierte Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein; die trocknen Ammonsalze werden in letzterem Falle mittelst eines Platinspatels in eine kleinere Platinschale gebracht und über freier Flamme vorsichtig verjagt. Man läßt die Platinschale erkalten, spült mit heißem Wasser die noch in der Porzellanschale verbliebenen Reste in erstere hinein, setzt etwas chemisch-reine Oxalsäure zu und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Der gut getrocknete Rückstand wird vorsichtig und anhaltend geglüht, um die überschüssige freie Oxalsäure zu verjagen, sowie die oxalsauren Salze in Carbonate überzuführen. Auf diese Weise wird die Magnesia, sowie die noch vorhandenen kleinen Mengen von Kalk, Baryt und Mangan, Thonerde 2c. von den Alkalien getrennt. Der Glührückstand wird mit wenig heißem Wasser aufgenommen, filtriert, quantitativ ausgewaschen, das Filtrat nochmals mit Oxalsäure in der Platinschale eingedampft, hinreichend geglüht, wieder mit wenig heißem Wasser aufgenommen, filtriert und ausgewaschen. Darauf wird das Filtrat mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, in einer vorher gereinigten, ausgeglühten und gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand vorsichtig schwach geglüht und als Gesamt-Chloralkalien gewogen.

Statt der freien Oxalsäure kann man auch oxalsaures Ammon verwenden. Selbstverständlich muß die Oxalsäure chemisch rein und frei von Alkalien sein. Zur Gewinnnng solcher Oxalsäure läßt man die heiß gesättigte wässrige Lösung der im Handel vorkommenden Oxalsäure, die häufig Kali enthält, unter fortwährendem Umrühren erkalten und das so erhaltene feinkörnige Krystallpulver zwischen Fließpapier schnell abtrocknen[21]).

---

[19]) Zeitschrift für anal. Chem. IX, 52.

[20]) Dieser Niederschlag kann in Salzsäure gelöst und zur Wiederholung der P_2O_5-Bestimmung benutzt werden. Wenn größere Mengen Kalk vorhanden sind, so fällt man zunächst nur mit Ammoniak in geringem Überschuß und verwendet den dadurch gebildeten Niederschlag zur Wiederholung der Phosphorsäurebestimmung, während alsdann erst hiervon in dem Filtrat unter Erwärmen desselben Kalk und Baryt durch kohlensaures Ammon, unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammon ausgeschieden werden.

[21]) Zeitschrift für anal. Chem. XIII, 50.

Digitized by Google

Noch sicherer wird nach Stolba jede Spur von Alkali entfernt, wenn man die Oxalsäure in 10—15 procentiger siedender Salzsäure löst, die Flüssigkeit unter Umrühren erkalten läßt, die ausgeschiedenen kleinen Krystalle mit wenig Wasser auswäscht und aus reinem Wasser umkrystallisiert.

Nach dem Wägen der Chloralkalien werden diese in Wasser gelöst, falls die Lösung schwach trübe, filtriert, mit genügend Platinchlorid versetzt und im Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Man giebt 1—2 Tropfen destilliertes Wasser hinzu, übergießt mit Alkohol und filtriert die alkoholische Flüssigkeit, welche intensiv gelb gefärbt sein muß, durch ein ausgewaschenes vorher bei 100° C. getrocknetes Filter, wäscht mit Alkohol aus, läßt dann den Alkohol des Filters an der freien Luft verdunsten, trocknet bei 100° C. und wägt.

Aus dem gewogenen Kaliumplatinchlorid wird durch Multiplikation mit 0,305 Chlorkalium berechnet, dieses von Gesamt-Chloralkalien abgezogen und so das vorhandene Chlornatrium gefunden.

2. Aufschließung des Rückstandes von der Behandlung mit heißer conc. Salzsäure durch conc. Schwefelsäure.

Der Rückstand von der Behandlung mit heißer conc. Salzsäure wird an der Luft unter Bedecken mit Filtrierpapier abgetrocknet, darauf thunlichst vollständig vom Filter abgetrennt, das letztere für sich verbrannt, die Asche zu dem lufttrocknen Rückstande gegeben und das Ganze gewogen. Darauf wird sorgfältig gemischt und hiervon $^1/_5$ zur Aufschließung mit conc. Schwefelsäure abgewogen.

Angenommen die angewendeten 150 g ursprünglicher lufttrockner Boden hätten 141,25 g in heißer Salzsäure unlöslichen lufttrocknen Rückstand ergeben, so werden hiervon 28,25 g abgewogen; diese entsprechen dann 30 g des ursprünglichen Bodens. Berechnet man jetzt die analytischen Resultate der Schwefelsäure-Aufschließung nicht für 28,25 g sondern für 30 g, so erhält man die Resultate direkt in Proc. des ursprünglichen Bodens[22]).

Vorstehende Menge wird in einer hinreichend großen Platinschale durch einen Platinspatel mit conc. Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt, die Schwefelsäure, wie bereits S. 20 unter 7 b angegeben, in einem Sandbade oder auf einer Asbestplatte bei ganz kleiner Flamme verjagt, so daß das Verdampfen etwa 6 Stunden in Anspruch nimmt und bis der Rückstand die Form eines trocknen und lockeren Pulvers angenommen hat; die Operation wird bei thonreichen Böden zum 2. und 3. Male wiederholt. Der von Schwefelsäure thunlichst befreite Rückstand wird mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, gekocht, filtriert, ausgewaschen und auf 500 cc gebracht. Im Rückstande befinden sich die vom Thon aufgeschlossene

[22]) Auf diese Weise umgeht man die lästige Umrechnung, welche erfolgen muß, wenn man die gefundenen Resultate erst in Proc. des Salzsäure-Rückstandes berechnet; es muß alsdann in dem letzteren sowohl eine Bestimmung des Wassers wie Glühverlustes vorgenommen werden, um die wirkliche durch Salzsäure gelöste Menge Stoffe zu erhalten und darnach die für die Schwefelsäure-Aufschließung gefundenen Resultate auf ursprünglichen Boden umzurechnen.

Digitized by Google

Kieselsäure + Sand und Silikate, in Lösung die aufgeschlossenen Basen (Thonerde, Kalk, Kali 2c.).

a. Bestimmung der aufgeschlossenen Kieselsäure.

Die durch conc. Schwefelsäure aufgeschlossene Kieselsäure des Thones läßt sich auf zweierlei Weise nämlich indirekt und direkt bestimmen.

α. Indirekte Bestimmung. Der ausgewaschene Rückstand wird getrocknet, geglüht und gewogen; darauf in eine geräumige, glasierte Porzellanschale gebracht, mit einer hinreichenden Lösung von Natriumcarbonat unter Zusatz von etwas Natronlauge 2 Stunden ausgekocht, filtriert, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und wieder gewogen. Die Differenz zwischen der ersten und letzten Wägung giebt die Menge aufgeschlossener Kieselsäure des Thones[23]), der Rückstand die Menge Quarzsand + Silikate.

β. Direkte Bestimmung. Der ausgewaschene Rückstand wird direkt in eine geräumige, glasierte Porzellanschale gebracht, mit einer hinreichenden Lösung von Natriumcarbonat unter Zusatz von etwas Natronlauge 2 Stunden ausgekocht, filtriert und ausgewaschen; das Filtrat wird darauf mit Salzsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade erwärmt, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und die auf dem Filter gesammelte Kieselsäure nach dem Trocknen und Glühen gewogen.

Der Rückstand vom Auskochen mit der Lösung von Natriumcarbonat dagegen wird für sich getrocknet, geglüht und gewogen; er wird aufgehoben und dient zur weiteren Untersuchung auf Silikate durch Aufschließen mit Flußsäure (vergl. unter (3) S. 34).

b. Bestimmung der aufgeschlossenen Basen.

α. der Thonerde (und des Eisenoxyds). 100 cc der obigen Lösung werden, nachdem etwa vorhandenes Eisenoxydul durch Kochen mit einigen Körnchen von chlorsaurem Kalium in Oxyd übergeführt ist, bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion mit Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt, filtriert, ausgewaschen und der Niederschlag nach dem Trocknen geglüht und gewogen. In den meisten Fällen besteht derselbe, wenn der Boden vorher mit heißer conc. Salzsäure behandelt wurde, aus fast reiner Thonerde und kann als solche in Rechnung gestellt werden.

Ist jedoch eine besondere Bestimmung des Eisenoxyds wünschenswert, so wird eine 2. Portion von 100 cc der Lösung in derselben Weise be-

---

[23]) Diese Menge schließt auch noch die durch heiße conc. Salzsäure vorher löslich gemachte Kieselsäure mit ein; in den meisten Fällen ist letztere nur gering und beträgt etwa $^1/_{10}$—$^3/_{10}$ %, so daß sie vernachlässigt und der Kieselsäure des Thones ohne erheblichen Fehler zugerechnet werden kann. Soll aber eine ganz genaue Bestimmung des Thones bzw. der Thon-Kieselsäure ausgeführt werden, so werden die abgewogenen 28,25 g des Salzsäure-Rückstandes erst mit einer Lösung von Natriumcarbonat ausgekocht, ausgewaschen und der Rückstand hiervon mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Zur Bestimmung der gelösten Kieselsäure wird wie unter (a β) verfahren und die Menge Kieselsäure für sich aufgeführt.

Digitized by Google

handelt, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in der Lösung nach der Reduktion mit chemisch reinem Zink das Eisenoxydul wie oben S. 26 bestimmt.

β. Bestimmung von Kalk und Magnesia. In dem Filtrat von der Ammoniak-Fällung wird der Kalk in bekannter Weise durch oxalsaures Ammon gefällt und im Filtrat hiervon die Magnesia mit phosphorsaurem Natrium. Die Menge an Kalk und Magnesia im Thon ist meistens nur gering.

γ. Bestimmung der Alkalien bzw. des Kalis. Da die Thone durchweg mehr oder weniger Alkalien, besonders Kali einschließen, so werden 200 cc der obigen Lösung zum Kochen erhitzt und mit einer hinreichenden Menge von Chlorbarium gefällt; man läßt absetzen und vollständig erkalten, versetzt dann gleich mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon[24]), filtriert und verfährt zur Bestimmung der Alkalien wie S. 31 angegeben ist. Für gewöhnlich genügt es, nur das Kali zu bestimmen. Die Summe der gefundenen Bestandteile also von aufgeschlossener Kieselsäure + Thonerde und Eisenoxyd + Kalk + Magnesia + Alkalien wird als Thon in Ansatz gebracht.

3. Aufschließung des von der Behandlung mit Schwefelsäure verbleibenden Rückstandes durch Flußsäure.

Der von der Behandlung mit conc. Schwefelsäure verbleibende und durch Kochen mit kohlensaurem Natrium von aufgeschlossener Kieselsäure befreite Rückstand (vergl. unter (2 a) besteht nur mehr aus Quarzsand und Silikaten; derselbe wird nach dem Trocknen und Einäschern des Filters geglüht, gewogen und darauf im Achatmörser fein zerrieben. Von dem gewogenen und fein zerriebenen Rückstand dient $^1/_{10}$ oder, wenn der Boden reich an in Salzsäure und Schwefelsäure löslichen Bestandteilen ist und verhältnißmäßig nur wenig Quarzsand + Silikate oder nur wenig Silikate enthält, $^1/_5$ desselben zur Aufschließung mit Flußsäure.

Angenommen die zum Aufschließen mit Schwefelsäure verwendeten 28,25 g (entsprechend 30 g des ursprünglichen Bodens) hinterlassen 24,3476 g Rückstand (Quarzsand + Silikate), so wägt man hiervon nach dem Zerreiben 2,4348 g ab; diese entsprechen dann 3 g ursprünglichem Boden (zum Aufschließen mit Schwefelsäure hat man $^1/_5$ des Salzsäure-Rückstandes, zum Aufschließen mit Flußsäure $^1/_{10}$ des Schwefelsäure-Rückstandes verwendet, also zu letzterem Zweck $\frac{1}{5} \times \frac{1}{10} = \frac{1}{50}$ der ursprünglich abgewogenen Bodenmenge von 150 g und $\frac{150}{50} = 3$ g). Berechnet man wie unter (2) S. 32 die gefundenen Resultate d. h. den Gehalt an Kali bzw. Feldspat nicht für die abgewogenen 2,4348 g, sondern für 3 g, so erhält

[24]) In der Kälte tritt zwischen schwefelsaurem Barium und kohlensaurem Ammon, wenn die Flüssigkeit nur kurze Zeit steht, keine Wechselzersetzung ein.

Digitized by Google

man den Gehalt direkt in Proc. des ursprünglichen Bodens und umgeht die lästige Umrechnung.

Das Aufschließen mit Flußsäure kann entweder mit flüssiger d. h. gelöster oder mit gasförmiger Flußsäure geschehen.

Im ersteren Falle bringt man obigen Rückstand in einen Platintiegel, feuchtet ihn mit Wasser an und übergießt mit starker Flußsäure. Darauf bedeckt man den Tiegel und läßt unter öfterem Umrühren mit einem Platinspatel 2—3 Tage stehen, bis die Masse breiartig zergangen ist. Darauf wird zur Austreibung der gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure unter mehrfachem Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit conc. Schwefelsäure befeuchtet und letztere durch Erhitzen des schräg gestellten Tiegels, indem man eine ganz kleine Flamme vom Rande aus einwirken läßt, verjagt. Die von überschüssiger Schwefelsäure befreite, trockne Masse wird mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser aus dem Tiegel aufgenommen, in ein Becherglas gespült und gekocht. Falls sich nicht alles löst, wird filtriert, der Rückstand in derselben Weise zum 2. oder 3. Male mit Flußsäure behandelt und die salzsaure Lösung zu der ersten gegeben.

Die Aufschließung mit gasförmiger Flußsäure, welche vielfach vorgezogen wird, erfolgt in der Weise, daß der obige Rückstand in einer Platinschale flach ausgebreitet, mit verdünnter Schwefelsäure angefeuchtet und in besonders für diesen Zweck hergestellte Bleikasten (mit doppeltem Rand und Deckel) gestellt wird, auf dessen Boden sich gepulverter, mit conc. Schwefelsäure angerührter Flußspat befindet. Der bedeckte, gut schließende Bleikasten wird einige Tage — meistens genügen 2—3 Tage zur Aufschließung von 3 bis 4 g — auf einer Temperatur von 50—70° C. erhalten, zeitweise geöffnet und dafür Sorge getragen, daß eine constante Entwickelung von Flußsäure statt hat. Nach 2—3 Tagen nimmt man die Platinschale heraus, verdampft vorsichtig die überschüssige Schwefelsäure, nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf und falls Substanz ungelöst bleibt, so wird dieselbe abfiltriert, nach dem Trocknen und Glühen in derselben Weise zum 2. und event. zum 3. Male behandelt. Die salzsaure Lösung enthält die in den Feldspaten und sonstigen Silikaten enthaltenen Basen, nämlich: Thonerde (event. auch etwas Eisenoxydul und Manganoxydul), Kalk, Magnesia, Kali und Natron.

In den meisten Fällen kommen nur Thonerde, Kali und Natron in Betracht, während die anderen Basen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind und nicht bestimmt zu werden brauchen. Die Bestimmung der Basen erfolgt nach den unter (2 b α) u. (2 b γ) angegebenen Verfahren. Ist Kalk und Magnesia in größerer Menge vorhanden, so werden auch diese quantitativ bestimmt und ist in der Berechnung neben Kalium- und Natriumfeldspat auch auf Calciumfeldspat bzw. Magnesiumglimmer Rücksicht zu nehmen.

Man berechnet nämlich den gefundenen Gehalt an Kali auf Orthoklas bzw. Kaliumfeldspat nach dessen Constitutionsformel um, den gefundenen Gehalt an Natron, wenn derselbe mehr als $^1/_{10}$ des Kalis beträgt, desgl. auf Natriumfeldspat (Albit), den Gehalt an Kalk und Magnesia, wenn er

Digitized by Google

mehr als $^1/_{20}$ vom Gehalt an Kali und Natron beträgt[25]), auf Calciumfeldspat bzw. Magnesiumglimmer.

Bei der Umrechnung können folgende Formel und folgender proc. Gehalt als Grundlage dienen:

Kaliumfeldspat, Orthoklas $(K_2Al_2Si_6O_{16}) =$ $K_2O\,Al_2O_3(SiO_2)_6$	Natriumfeldspat, Albit $(Na_2Al_2Si_6O_{16}) =$ $Na_2O, Al_2O_3(SiO_2)_6$	Calciumfeldspat, Anorthit $CaAl_2Si_2O_8 =$ $CaO\,Al_2O_3(SiO_2)_2$	Magnesiumglimmer $Mg_6Al_6Si_6O_{27} =$ $(MgO)_6(Al_2O_3)_3(SiO_2)_6$
K_2O = 16,89 %	Na_2O = 11,82 %	CaO = 20,10 %	MgO = 29,80 %
Al_2O_3 = 18,43 „	Al_2O_3 = 19,56 „	Al_2O_3 = 36,82 „	Al_2O_3 = 25,50 „
SiO_2 = 64,68 „	SiO_2 = 68,62 „	SiO_2 = 43,08 „	SiO_2 = 44,70 „

Man multipliciert daher den gefundenen Gehalt:

von	Kali	Natron	Kalk	Magnesia
mit	5,921	8,460	4,975	3,355

um die entsprechende Menge Silikate zu finden.

Für gewöhnlich hat man es nur mit Kalium- und Natriumfeldspat in den Böden zu thun. Ist statt des Kaliumfeldspats Kaliumglimmer anzunehmen, so ist zu berücksichtigen, daß derselbe im reinen Zustande 13,0 % Kali, 38,2 % Thonerde, 44,6 % Kieselsäure und 4,2 % Wasser zu enthalten pflegt, folglich der Gehalt an Kali mit 7,692 multipliciert werden muß, um dessen Menge zu finden.

Sind neben größeren Mengen Kalk, Magnesia auch bedeutendere Mengen Eisenoxyd (als Eisenoxydul) gefunden worden, so können diese von Augit und Hornblende herrühren und ist evt. eine Umrechnung auf diese vorzunehmen; hierbei kann folgende proc. Zusammensetzung dieser Silikate zu Grunde gelegt werden:

	CaO	MgO	FeO	Al_2O_3	SiO_2
Augit	21,9 %	14,5 %	9,8 %	4,2 %	49,6 %
Hornblende . .	13,0 „	13,2 „	17,0 „	5,8 „	51,0 „

Wenn die Aufschließung des Thones mit Schwefelsäure eine vollständige gewesen ist, so wird in dem mit Flußsäure aufgeschlossenen Rückstande nicht mehr Thonerde gefunden, als der aus dem Gehalt an Kali, Natron, oder Kalk und Magnesia berechneten Menge Silikate entspricht. Verbleibt aber ein größerer Überschuß von Thonerde, so ist dieser mit der entsprechenden Menge Kieselsäure als „thonige Substanz" anzusehen, welche sich der aufschließenden Wirkung der Schwefelsäure entzogen hat; in diesem Falle nimmt man für den wasserfreien Thon $Al_2O_3\,(SiO_2)_2 = 46{,}1$ % Thonerde und 53,9 % Kieselsäure an und berechnet darnach aus dem Überschuß an Thonerde durch Multiplikation mit 2,169 die Menge „thonige Substanz", welche der durch Schwefelsäure gefundenen Thonmenge hinzuzuzählen ist.

[25]) Geringere Mengen als $^1/_{10}$ vom Kali an Natron, bzw. $^1/_{20}$ vom Kali oder Natron an Kalk und Magnesia können als Bestandteile von Kalium- bzw. Natriumfeldspat herrührend angesehen werden.

Digitized by Google

4. Bestimmung des Quarzes.

Die Menge des Quarzes in dem Boden ergiebt sich einfach durch Differenz-Berechnung. Man addiert die in dem mit Flußsäure aufgeschlossenen Rückstande gefundene Menge von Thonerde, Kali, Natron 2c., berechnet aus diesen nach vorstehenden Angaben die entsprechende Menge Kieselsäure, addiert diese ebenfalls hinzu und zieht die Summe von der zum Aufschließen verwendeten Menge Sand + Silikate ab; der Rest ist als „reiner Quarzsand" anzusehen und in Rechnung zu stellen.

V. Bestimmung einzelner Bestandteile des Bodens.

1. Bestimmung des Humus.

Dieselbe ist S. 15 beschrieben.

Es erübrigt, hier noch einige Verfahren zur Ermittelung der Beschaffenheit des Humus mitzuteilen. Dieselbe ergiebt sich zum Teil schon aus dem Verhältnis, in welchem der Kohlenstoff zum Stickstoff zugegen ist; je enger bei mittlerem Humusgehalt (3—4%) das Verhältnis ist, um so günstiger im allgemeinen. Das Verhältnis von organisch gebundenem Stickstoff zum Kohlenstoff kann schwanken von 1:5 bis zu 20 und selbst bis zu 40; die weitesten Verhältnisse kommen meist nur bei sehr hohem Gehalt des Bodens an Humussubstanz, die engsten bei sehr geringer absoluter Menge derselben vor. Zu weiteren Charakterisierungen der Humussubstanz kann dienen:

a. die mikroskopische Untersuchung der einzelnen Schlämmproducte, die Ermittelung des Glühverlustes der letzteren; hierdurch erhält man Aufschluß über den Grad der Zerteilung und Vermoderung des Humus.

b. die Reaction der Humussubstanz und des Bodens überhaupt.

Man legt ein mäßig feuchtes Klümpchen Erde auf empfindliches, blaues und rotes oder auch neutrales Lackmuspapier und beobachtet, ob im nächsten Umkreise der Erdprobe eine Farbenveränderung eintritt.

Da aber die im Boden vorhandene freie Kohlensäure eine Rötung des Lackmuspapiers bewirken kann, so muß man das Lackmuspapier trocknen und sehen, ob die Rötung auch noch nach dem Trocknen sichtbar bleibt.

Eine saure Beschaffenheit des Humus deutet auf einen mangelhaften Luftzutritt zum Boden hin und ist stets als ein ungünstiges Verhalten zu bezeichnen.

c. Knop[26]) schüttelt zur Bestimmung freier Humussäure 100 g Erde mit 200 cc einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Calcium, welche so bereitet und titriert ist, daß sie in dieser Menge 1 g Ca O und die der Salpetersäure äquivalente Menge Ätzammoniak enthält.

Nach öfterem Umschütteln im Verlauf von 24 Stunden filtriert und mißt man einen Teil der ammoniakalischen Flüssigkeit ab und bestimmt darin den noch vorhandenen Kalk. Der fehlende Kalk ist, wie Knop bemerkt, fast ganz von der Humussubstanz des Bodens gebunden[27]) und

[26]) Landw. Versuchsst. Bd. VIII. S. 40.

[27]) Jedoch sind hierbei auch Thon und Eisenoxyd, sowie überhaupt diejenigen Stoffe, von denen die Absorptionsfähigkeit des Bodens abhängt, mehr oder weniger mit maßgebend.

Digitized by Google

drückt teils die vorhandene Menge, teils auch gewisse Eigenschaften desselben aus.

d. Über das Verhalten des Humus gegen Sauerstoff und Bildung von Kohlensäure aus demselben vgl. unter „Bestimmung der physikal. Eigenschaften des Bodens Nr. 12.

e. Über die Menge der an Kalk gebundenen Humussubstanz erfährt man annähernden Aufschluß, wenn man die Kohlensäure im ungeglühten und geglühten Boden bestimmt; dabei muß nach dem Glühen die Erde wiederholt mit kohlensaurem Ammon angefeuchtet und schwach geglüht werden bis zur Constanz des Gewichtes. Die Differenz im Kohlensäure-Gehalt vor und nach dem möglichst schwachen Glühen giebt annähernd die Menge des in humusartiger Verbindung ursprünglich vorhandenen Kalkes an.

2. Bestimmung der Kohlensäure.

Über die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure vgl. S. 16.

Unter Umständen ist es auch — besonders für hygienische Untersuchungen — von Belang, die in der Bodenluft gasförmig vorhandene Kohlensäure zu bestimmen, weil sie einen Maßstab für die Menge der organischen Stoffe im Boden und für die Größe der Zersetzungsprocesse abgiebt. Man treibt für den Zweck in den Boden ein größeres cylinderförmiges Loch, versenkt darin mehrere Glas- oder Bleirohre von verschiedener Länge bis zur gewünschten Tiefe, läßt das Loch, wie es meistens geschieht, sich von selbst wieder zuziehen oder füllt dasselbe besser mit derselben ausgehobenen Erde wieder an und wartet einige Tage, bis sich alles ordentlich gesetzt hat.

Dann verbindet man das Ende der ca. 15 cm über der Bodenfläche befindlichen Röhre (bzw. Röhren) mit einer Gasreinigungsflasche, worin sich conc. Schwefelsäure befindet und letztere weiter mit einer v. Pettenkofer'schen Absorptionsröhre von 120 cc Inhalt, welche mit titrierter Barytlauge gefüllt ist. Vor Beginn des Versuches wird ca. 1 l Luft mittelst Aspiratoren ausgesaugt und dann erst die Absorptionsröhre eingeschaltet. Die Barytlauge ist so gestellt, daß 30 cc derselben von 20 cc einer Oxalsäurelösung neutralisiert werden, welche in 1 l 2,8636 g krystallisierte reine Oxalsäure enthält; 1 cc dieser Lösung entspricht genau 1 mg Kohlensäure.

Wenn eine hinreichende Menge Luft durchaspiriert ist, wird der Inhalt der Absorptionsröhre in eine Flasche von 200—250 cc Inhalt gegeben, dort vom kohlensauren Barium vollständig absetzen gelassen; von der geklärten Flüssigkeit werden mittelst einer Pipette 30 cc abgehoben und in einem Kölbchen unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator mit der Oxalsäure titriert.

Wenn

a = Kohlensäuremenge in Gramm,

s = spez. Gew. der Kohlensäure bei 0° und 760 mm Barometerstand, nämlich = 0,001977

Digitized by Google

so nehmen a Gramm Kohlensäure ein Volumen (v) ein von $\frac{a}{s}$; oder bei t° und b mm Druck ist:

$$v = \frac{a}{s}(t + tx)\frac{760}{b}$$

worin x = Ausdehnungs-Coëfficient der Luft = 0,003665 für je 1° Temperaturerhöhung; ist die Anzahl der durchaspirierten Liter Luft = l, so berechnet sich Vol. Kohlensäure pro Mille in der Luft nach der Formel:

$$v = \frac{a\,(t + t\,.\,0{,}003665)\,.\,760}{s\,.\,b\,.\,l}$$

Man kann die Kohlensäure der Bodenluft selbstverständlich auch anstatt durch Titration gewichtsanalytisch bestimmen, indem man die von Wasser befreite Bodenluft durch einen vorher gewogenen Kaliapparat aspiriert und denselben nach dem Versuch zurückwägt. Alsdann muß jedoch der Kaliapparat an beiden Seiten durch Chlorcalciumrohre abgetrennt werden, um Zutritt von Wasser von beiden Seiten auszuschließen.

3. Bestimmung der Gesammtmenge des Stickstoffs.

a. Nach Kjeldahl.

Um unter allen Umständeu sicher zu gehen und bei etwa größerer Menge Salpetersäure keinen Verlust zu haben, verfährt man nach der Jodlbauer'schen Modifikation.

Man wendet die Substanz lufttrocken an und zwar von Humus- und Torfböden 1—2 g, von humosen Sandböden, Sandschlick 2—5 g, von gewöhnlichem Ackerboden 5—10 g in fein gepulvertem Zustande, fügt 20 cc der Phenolschwefelsäure, (40 g Phenol-krystallisierte Carbolsäure in 1 Liter conc. Schwefelsäure von 66° Bé gelöst) wie bei den Düngemitteln angegeben, setzt 1 Tropfen metallisches Quecksilber hinzu und verbrennt.

Um ein Stoßen bei der Destillation des Ammoniaks zu vermeiden, verdünnt man nach der Verbrennung mit wenig Wasser und gießt vorsichtig, quantitativ von dem zurückbleibenden Sande ab. Dann spült man noch 3 mal mit wenig Wasser den Kolben aus und gießt jedesmal von dem Sande vorsichtig ab. Die auf diese Weise vom Sande befreite Lösung des schwefelsauren Ammons wird wie gewöhnlich der Destillation unterworfen (s. unter Düngemittel).

Man kann auch in der Weise dem besprochenen Stoßen vorbeugen, daß man 50 g Boden mit 100 cc oder 150 cc Phenolschwefelsäure in einer Porzellanschale übergießt und unter häufigem Umrühren so lange auf dem Wasserbade digeriert, bis alle organische Substanz gelöst ist. Sodann bringt man das Ganze in einen 250 cc fassenden Kolben, spült mit conc. Schwefelsäure quantitativ nach und füllt mit letzterer, nachdem vorher gekühlt worden, zur Marke auf, mischt gehörig durch Umschütteln und läßt den Sand absetzen. Von der überstehenden Flüssigkeit pipettiert man 25 cc ab und benutzt diese zur Verbrennung.

Digitized by Google

Das Verfahren ist nicht absolut genau, da das vom Sande eingenommene Volum unberücksichtigt gelassen wird. Dieser Fehler dürfte jedoch dadurch ausgeglichen werden, daß es bei Anwendung solch' großer Mengen Boden besser gelingt, eine ordentliche Durchschnittsprobe zu erhalten.

b. Nach der Natronkalk-Methode.

5—10 g der lufttrockenen Substanz werden, wie bei Düngemittel beschrieben, mit Natronkalk verbrannt.

Zu bemerken ist, daß durch Verbrennen mit Natronkalk bei Gegenwart von salpetersauren Salzen der Stickstoff der letzteren nur dann vollständig in Ammoniak übergeführt wird, wenn eine genügend große Menge von organischer Substanz zugegen ist. Bei humusarmen Böden wird man daher sicher verfahren, wenn man etwa 0,5 g reinen Rohrzucker vor dem Verbrennen der Bodenprobe beimischt, indem man die letztere mit der wässrigen Lösung des Zuckers zusammenrührt und die Masse wieder eintrocknet.

4. Bestimmung des Ammoniak.

a) Völlig zuverlässig und bei humusreichen Böden allein anwendbar ist folgende Methode:

Man bringt eine, 100 g bei 125° C. getrockneter Feinerde entsprechende Menge lufttrockener Feinerde in eine gewogene 1 bis 2 l fassende Kochflasche, setzt ohne zu erwärmen 50 cc verdünnte Salzsäure[28]) (1 Vol. conc. H Cl + 4 Vol. H_2O) zu und nach dem Entweichen der Kohlensäure nochmals 50 cc und event. noch weitere 50 cc, bis die Salzsäure auch nach wiederholtem Umschütteln ganz unverkennbar vorwaltet. Man fügt jetzt ammoniakfreies Wasser zu, so daß man im ganzen etwa 400 cc Flüssigkeit hat, mischt gleichmäßig, wägt den Kolben, läßt ihn stehen, bis die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit klar geworden, zieht dieselbe mittelst eines mit Quetschhahn versehenen Hebers vorsichtig ab und bestimmt die Menge der dekantierten Flüssigkeit durch Zurückwägen der Kochflasche.

Um zu erfahren, welchen Teil der im ganzen vorhandenen Flüssigkeit man herausgenommen hat, filtriert man den ungelösten Rückstand ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn bei 125° C. und zieht sein Gewicht von dem des anfänglichen Gesammtinhaltes der Kochflasche ab. In der dekantierten Lösung bestimmt man den Gehalt an Ammoniak, indem man den salzsauren Bodenextrakt mit frisch geglühter Magnesia destilliert, dabei das überdestillierende Ammoniakgas möglichst vor jeder Berührung mit Kork oder Kautschuk schützt, durch titrierte Schwefelsäure absorbieren läßt, und diese unter Anwendung von Cochenille-Tinktur als Indikator zurücktitriert.

Nach A. Baumann[29]) soll — namentlich bei Anwendung gläserner Kühlröhren — der Ammoniakgehalt des Destillates azotometrisch bestimmt werden. Die gefundene Menge Ammoniak wird dann auf die Gesammtlösung und somit auf 100 g bei 125° C. getrocknete Feinerde berechnet.

---

[28]) Die verd. Salzsäure ist auf einen etwaigen Ammoniakgehalt zu prüfen und dieser bei der Bestimmung in Abzug zu bringen.

[29]) Landw. Vers. Stat. 1887. Bd. 33. S. 255.

Digitized by Google

b) Bei humusarmen Böden kann man durch direkte Destillation mit Mg O ein annäherndes Resultat erhalten.

c) Ebenso liefert bei humusarmen Böden die Schlösing'sche Methode ziemlich annähernde Resultate, jedoch darf man die Natronlauge auf keinen Fall länger als 48 Stunden[30]) einwirken lassen.

Es werden 50 g lufttrockenen Bodens auf ein großes Uhrglas flach ausgebreitet, mit 40 cc kalter, aber völlig conc. Natronlauge gleichmäßig angefeuchtet, dann schnell ein gläserner Dreifuß mit einem Schälchen, worin ein gemessenes Volumen von titrierter Schwefelsäure enthalten ist, in die Erde hineingestellt und das Ganze unter eine mit Quecksilber abgesperrte oder sonstwie luftdicht verschließbare Glasglocke gebracht. Nach 48 Stunden wird durch Zurücktitrieren der Schwefelsäure mit Natronlauge das Ammoniak bestimmt.

d) Die azotometrische Methode ist für die Bodenanalyse in der von Knop angegebenen Form nach A. Baumann unbrauchbar.

5. Bestimmung der Salpetersäure.

Man übergießt 1000 g des lufttrockenen Bodens mit soviel Wasser, daß die Menge des letzteren mit der im Boden schon vorhandenen Feuchtigkeit 2000 cc beträgt. Unter häufigem Umschütteln läßt man 48 Stunden lang stehen, filtriert dann 1000 cc möglichst klar ab und concentriert diese Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Natronhydrat, durch Eindampfen im Wasserbade auf ein kleines Volumen. Bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Mengen von löslicher Humussubstanz wird diese durch Aufkochen der Flüssigkeit mit Kalkmilch und nach dem Filtrieren der überschüssige Kalk durch Hineinleiten von Kohlensäure ausgefällt. Die wiederum abfiltrierte Flüssigkeit teilt man alsdann, um die Salpetersäurebestimmung zweimal, entweder nach gleicher oder verschiedener Methode vornehmen zu können, in 2 gleiche Hälften. Jede Portion entspricht also einem Quantum von 250 g des lufttrockenen Bodens.

a. nach Schlösing-Grandeau.

Durch Eisenchlorürlösung und Salzsäure wird die Salpetersäure zu Stickstoffoxyd reduziert, das letztere durch Kochen ausgetrieben, das Volum gemessen und daraus die Salpetersäure berechnet. (Über den Apparat und die Ausführung der Bestimmung vergl. unter Düngemittel.)

b. nach der Siewert'schen Reductionsmethode.

Die bis auf etwa 75—100 cc eingedampfte Lösung wird mit alkoholischer Kalilauge, Zink- und Eisenstaub versetzt, dadurch die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert, dieses durch Destillieren und Auffangen in titrierter Schwefelsäure bestimmt und daraus die Salpetersäure berechnet. (Vergl. ebenfalls unter Düngemitteln.)

[30]) A. Baumann, Landw. Vers. Stat. 1887. Bd. 33. S. 247.

Digitized by Google

6. Bestimmung des Chlors bzw. Kochsalzes.

Es werden 200 g Boden in einem Literkolben mit destilliertem Wasser, bis zur Marke versetzt, unter häufigem Umschütteln 48 Stunden lang in Berührung gelassen, sodann 500 cc abfiltriert und das Filtrat unter Zusatz von ein wenig kohlensaurem Natrium bis auf etwa 100 cc eingedampft, wenn viel organische Substanz (Humus) zugegen sein sollte, mit etwas Chamäleonlösung — aber nicht im Überschuß — versetzt, gekocht, wieder filtriert, die Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt, endlich das Chlor mit salpetersaurem Silber ausgefällt, indem man die kochendheiße Flüssigkeit fortwährend und so lange mit einem Glasstabe umrührt, bis der Niederschlag sich zusammenballt und die Flüssigkeit sich vollständig klärt. Das so erhaltene Chlorsilber muß sofort und rasch abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und im Dunkeln bei 100° C. getrocknet werden. Man trennt alsdann so gut als möglich das Chlorsilber vom Filter und verbrennt letzteres für sich in einem geglühten und gewogenen Porzellantiegel. Da durch die Filterkohle die am Filter noch haften gebliebenen Teile zum Teil zu Silber reduziert worden sind, so durchtränkt man die Filterasche mit einem Tropfen Salpetersäure, erwärmt etwas, um das Silber zu lösen und fügt dann einen Tropfen Salzsäure hinzu. Nachdem man durch vorsichtiges Erwärmen die überschüssige Säure verjagt hat, giebt man auch die Hauptmenge des Chlorsilbers in den Porzellantiegel und glüht nun so lange, bis das Chlorsilber zu einem Regulus zusammenschmilzt. Man läßt den Tiegel im Exsiccator erkalten und wägt das Chlorsilber.

Zweckmäßig ist es jedoch, vorher die in der Lösung vorhandene Schwefelsäure durch chlorfreies, salpetersaures Barium auszuscheiden; das so erhaltene schwefelsaure Barium muß, wenn es quantitativ bestimmt werden soll, nach dem Glühen und nachdem es mit Salpetersäure angefeuchtet und nochmals schwach geglüht worden ist, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und nach dem Filtrieren und Glühen gewogen werden.

7. Bestimmung des Schwefels.

a. Man übergießt 25 g der lufttrockenen Feinerde in einer Platinschale mit einer conc. Lösung von salpetersaurem Kalium und Kalilauge, trocknet ein und erhitzt bis zum Glühen. Nach dem Erkalten kocht man die Masse mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aus, verdampft behufs Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt mit Chlorbarium. Von der so gefundenen Schwefelsäure bringt man diejenige Menge in Abzug, welche in dem mit heißer Salzsäure bereiteten Auszug gefunden wurde. Die Differenz entspricht den anorganischen oder organischen Schwefelverbindungen.

b. 5—10 g[31]) des feingepulverten lufttrockenen Bodens werden mit 20 cc destilliertem Wasser und 5 cc reinem, schwefelsäurefreiem Brom in einer böhmischen Glasröhre eingeschmolzen und in einem Wasserbade allmählich unter häufigem Umschütteln bis auf 70° C. erhitzt. Die Röhre

[31]) Wahnschaffe, Anleitung zur Bodenuntersuchung 1887, S. 128.

Digitized by Google

wird durch Anfeilen und Absprengen der Spitze geöffnet, ihr Inhalt in ein Becherglas hineingespült, mit Wasser verdünnt und so lange erhitzt, bis kein Bromgeruch mehr wahrnehmbar ist. Darauf filtriert man den Boden ab und fällt die Schwefelsäure im Filtrat in gewöhnlicher Weise mit Chlorbarium, nachdem man vorher salzsauer gemacht hat. Berechnung des Schwefels wie unter a.

c. 20 g des mit Wasser extrahierten und getrockneten Feinbodens werden nach M. Fleischer[32]) in einem aus böhmischem Glase bestehenden Rohre im Luftstrome geglüht, wobei etwa vorhandene Schwefelverbindungen zersetzt und der Schwefel in Schwefelsäure und schweflige Säure übergeführt wird.

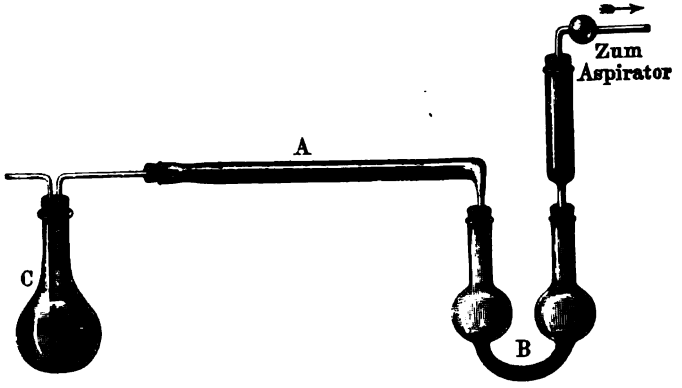


Fig. 6. Apparat zur Schwefelbestimmung nach Fleischer.

Man schiebt zuerst in das Rohr A einen Glaswollepfropfen hinein, schüttet dann die Substanz lose darauf und fügt einen zweiten Glaswollepfropfen hinzu. Das hintere Ende der Röhre A verbindet man mit einer Wasser enthaltenden Gaswaschflasche C, um den durchzusaugenden Luftstrom kontrollieren zu können. Das vordere Ende verbindet man mit einer Pelligot'schen U-röhre B, schwefelsäurefreie Kalilauge enthaltend; auf das andere Ende der Pelligot'schen Röhre setzt man ein sogenanntes Chlorcalciumrohr auf, welches jedoch anstatt Chlorcalcium mit Kalilauge befeuchtete Glasperlen enthält, verbindet letzteres mit einem Aspirator und zwar zweckmäßig mittelst einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre, welche am horizontalen Arme zu einer Kugel ausgeblasen ist, in welche man etwas neutralisierte Lackmuslösung bringt, welche während der Operation ihre Farbe nicht ändern darf. Das Rohr wird so beschickt in einen Verbrennungsofen eingelegt und während ein beständiger Luftstrom hindurchstreicht, von hinten nach vorne fortschreitend bis zur Rotglut erhitzt. Durch vorsichtiges Erhitzen treibt man auch die sich am vorderen Ende verdichtenden Destillationsprodukte in die Vorlage. Die Kalilauge wird dann mit Salzsäure übersättigt, mit Brom versetzt, um die schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen und das Brom durch Kochen entfernt. Darauf fällt man die

[32]) Wahnschaffe, Anleitung zur Bodenuntersuchung 1887, S. 126.

Digitized by Google

Schwefelsäure mit Chlorbarium, filtriert, trocknet und glüht. Da jedoch leicht aus der conc. Salzlösung etwas mitgerissen wird, so wäscht man vor dem Wägen das schwefelsaure Barium nochmals durch Digerieren auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure aus und wägt erst, nachdem es abermals filtriert, gut ausgewaschen und geglüht worden ist.

Bei Torfen empfiehlt es sich, die Substanz im Sauerstoffstrom zu glühen.

Fleischer berechnet die in pflanzenschädlicher Form vorhandene Schwefelsäure folgendermaßen:

1. Als freie Schwefelsäure (der Schwefelsäurerest, welcher nach Verrechnung auf die Basen des Wasserauszuges übrig bleibt);
2. Schwefelsäure, in Eisenvitriol enthalten (berechnet aus dem Eisenoxydulgehalt des Wasserauszuges);
3. Schwefelsäure, welche aus Schwefeleisen entstehen kann (durch Glühen des mit Wasser extrahierten Bodens erhalten).

8. Bestimmung des Eisenoxyduls.

a. Man übergießt etwa 30 g Erde in einer passenden Kochflasche (mit aufgesetztem, engerem Glasrohr) mit 60 cc heißer conc. Salzsäure, nachdem man vorher einige Sodakrystalle oder Stückchen von reinem Marmor in die Flasche geworfen hat, und kocht eine Zeit lang. Hierauf verdünnt man stark mit kochend heißem Wasser, neutralisiert die Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, mit Natron oder Ammoniak (bei Gegenwart von viel Chlornatrium oder Chlorammonium wird die Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd wesentlich verlangsamt[33])), löst den entstandenen Niederschlag durch einige Tropfen Salzsäure wieder auf und fällt mit möglichst wenig essigsaurem Natrium (s. S. 26 (1). Sodann bringt man den ganzen noch heißen Inhalt der Kochflasche rasch auf ein hinreichend großes Filter und wäscht mehrmals mit kochendem Wasser aus. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden, fügt etwas Salzsäure hinzu, oxydiert das Eisenoxydul durch einige Stückchen chlorsaures Kalium, entfernt die Flüssigkeit vom Feuer und fällt von neuem mit essigsaurem Natrium. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Schwefelsäure oder nach dem Glühen durch Zusammenschmelzen der fein gepulverten Masse mit saurem, schwefelsaurem Kalium gelöst und in der Lösung das Eisen durch Chamäleonlösung titriert (S. 26 (2).

Die Gegenwart von organischer Substanz in der Bodenlösung läßt überall nur eine annähernd richtige Bestimmung des Eisenoxyduls erwarten. Auch zeigt bekanntlich das Eisenoxydul ein sehr verschiedenes Verhalten zum Wachstum der Kulturpflanzen, je nachdem dasselbe an Kieselsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure oder an Humussubstanzen im Boden gebunden ist. Um hierüber einigen Aufschluß zu erhalten, muß man den Boden unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln (in einer Kohlensäure-Atmosphäre ꝛc.) mit verschiedenen Lösungsmitteln, mit Wasser, verdünnter Essigsäure, neutralen weinsauren Salzen, mit kalter und heißer Salzsäure, Schwefelsäure ꝛc. behandeln und diese verschiedenen Extrakte wenigstens qualitativ auf die Gegenwart größerer oder geringerer Mengen von Eisenoxydul prüfen. Der Rückstand von

[33]) Über die Bestimmung des schwefelsauren Eisenoxyduls und freier Schwefelsäure vergl. auch unter „Untersuchung von Moorboden".

Digitized by Google

der Behandlung des Bodens mit conc. Schwefelsäure (S. 34) enthält selten irgendwie beträchtliche Mengen von Eisenoxydul. Sollte jedoch letzteres der Fall sein und die Bestimmung des Eisenoxyduls wünschenswert erscheinen, so läßt sich dieses mit Chamäleonlösung bestimmen, nachdem man das Aufschließen der Substanz im Kohlensäurestrome nach Cooke[34]) mittelst Flußsäure oder nach Wilbur und Whittlesen[35]) durch eisenfreies Flußspat- oder Kryolithpulver bewirkt hat.

b. Wir bestimmen bei mäßig humushaltigen Böden mit gutem Erfolge das Eisenoxydul wie folgt:

10 g des lufttrocknen Bodens werden in einen 250 cc oder 500 cc fassenden Kolben gebracht, mit etwa 100 cc verdünnter (1:3) Schwefelsäure übergossen, nachdem man die überstehende Luft durch Einleiten von Kohlensäure vertrieben bzw. durch letztere ersetzt hat; der Kolben wird alsdann mit einem Bunsen'schen Ventil verschlossen. Man digeriert jetzt unter öfterem Umschwenken auf dem Wasserbade ungefähr 2 Stunden, läßt erkalten, füllt mit destilliertem Wasser, dem man noch etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt, damit die Flüssigkeit sehr stark sauer ist, zur Marke auf und mischt den Inhalt. Man läßt verstopft stehen, bis sich der ungelöste Boden vollständig gesetzt hat, hebt einen aliquoten Teil der klaren Flüssigkeit ab und titriert diese mit $^1/_{10}$ Normal-Chamäleon S. 26 (2), indem man die erste, einige Sekunden anhaltende Rötung der Lösung als Endreaction annimmt. Bei humusreichen Böden liefert dieses Verfahren indes leicht zu hohe Resultate, weil auch die gelöste organische Substanz schon in der Kälte reduzierend auf Chamäleon wirkt.

9. Bestimmung von Kupfer und Blei.

Kupfer und Blei finden sich mitunter im natürlichen Boden, oder können durch Fabrikabgänge oder durch Düngung mit Straßenkehricht bzw. Hausabfällen in den Boden geraten. Zu ihrer Bestimmung wird in die erwärmte salzsaure Bodenlösung Schwefelwasserstoff geleitet; ist gleichzeitig auch auf Zink Rücksicht zu nehmen, so muß man stärker salzsauer machen, da nach verschiedenen Beobachtungen sonst das Zink teilweise mitgefällt wird. Nach den Versuchen von R. Grundmann[36]) setzt man auf etwa 250 cc Lösung 30 cc Salzsäure von 1,1 spec. Gew. zu und leitet bei etwa 70° C. Schwefelwasserstoff ein, bis zum starken Vorwalten, filtriert, ehe der Schwefelwasserstoffüberschuß entwichen oder zersetzt ist, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet, röstet, löst wieder in Königwasser, verdampft zur Trockne, setzt Wasser und Salzsäure zu, wie oben, und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff.

Der so zinkfreie Niederschlag wird wieder filtriert, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit dest. Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit reiner Schwefelsäure in nicht zu geringem Überschuß, verdampft, bis das Schwefelsäurehydrat anfängt, sich zu verflüchtigen[37]), läßt erkalten, fügt Wasser zu und filtriert ohne Säumen das ungelöst bleibende

[34]) Zeitschrift f. anal. Chem. VII, 98.
[35]) Zeitschrift f. anal. Chem. X, 98.
[36]) Journ. f. prakt. Chem. 73, 241.
[37]) Man muß so weit erwärmen, bis alle Salpetersäure fort ist.

Digitized by Google

schwefelsaure Blei ab. Sollte der Rückstand nicht mehr genug freie Schwefelsäure enthalten, so fügt man zu demselben verdünnte Schwefelsäure, bevor man Wasser zusetzt. Den Niederschlag wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdrängt dieses zuletzt durch Weingeist, trocknet, glüht im Porzellantiegel und wägt als schwefelsaures Blei ($PbSO_4$).

Im Filtrat vom schwefelsauren Blei wird das Kupfer bestimmt, indem man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit Kalilauge versetzt. Das gefällte Kupferoxydhydrat wird abfiltriert, heiß ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und als Kupferoxyd (Cu O) gewogen.

In den beiden vereinigten Filtraten vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird zuerst durch Kochen der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und das Zink wie folgt bestimmt:

10. Bestimmung von Zink.

Da man gewöhnlich große Mengen von Eisen in den Bodenlösungen hat, so scheidet man am besten letzteres zuerst durch essigsaures Natrium ab (S. 26 (1), filtriert und bestimmt in der essigsauren Lösung das Zink, indem man in die warme Lösung Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten einleitet. Man läßt zweckmäßig bedeckt etwa 12 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtriert und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Um noch etwaige Spuren von Eisen, die in dem Schwefelzink-Niederschlage enthalten sein können, abzuscheiden, wird das Schwefelzink in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Kochen mit etwas chlorsaurem Kalium mit Ammoniak übersättigt. Das Eisen fällt aus, während das Zink in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Man filtriert das Eisenoxydhydrat ab, macht das Filtrat essigsauer und leitet in die warme essigsaure Lösung wieder Schwefelwasserstoff, läßt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht wie oben aus, löst wieder in Salzsäure, oxydirt wie vorhin und fällt aus der salzsauren Lösung in der Siedhitze, nachdem man annähernd mit Natronlauge neutralisiert hat, mit kohlensaurem Natrium das Zink als Zinkcarbonat. Es wird alsdann so lange gekocht, bis alle freie Kohlensäure entwichen ist, da freie Kohlensäure etwas Zinkcarbonat ähnlich wie Calciumcarbonat in Lösung hält. Sodann filtriert man ab, wäscht mit heißem dest. Wasser gut aus, trocknet, glüht im Platintiegel und wägt das Zink als Zinkoxyd (Zn O).

Im Filtrat vom Schwefelzink kann Kalk und Magnesia nach den bekannten Methoden S. 29 bestimmt werden.

VI. Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Bodens.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Bodens.

Das spezifische Gewicht des Bodens findet man in bekannter Weise, indem man das Gewicht einer bestimmten Menge Boden dividiert durch den Gewichtsverlust, welchen dieselbe bei dem Wägen in reinem Wasser erleidet, oder indem man das Gewicht des Bodens dividiert durch das Ge-

Digitized by Google

wicht des Wassers, welches durch die betreffende Menge des ersteren aus einem Gefäß verdrängt wird. Es kommt also nur darauf an, dieses Wasser dem Gewicht oder dem Volumen nach genau zu ermitteln.

a. Das gewöhnliche Verfahren besteht darin, daß man ein möglichst dünnwandiges Glasfläschchen, welches mit eingeriebenem und in eine offene Kapillarröhre ausgezogenem Glasstöpsel versehen ist (vergl. unter „Milch"), mit destilliertem Wasser von 15° C. anfüllt und das Gewicht des letzteren genau bestimmt. Es wird dann eine kleine Portion Erde (10—15 g), deren Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen bei 100° C. bestimmt worden ist, mit wenig Wasser ausgekocht, das Ganze ins Fläschchen gespült, das letztere nach dem Erkalten mit Wasser von derselben Temperatur, wie oben, wieder ganz angefüllt und gewogen.

Addiert man das Gewicht des angewendeten Bodens minus dem Gewicht der entsprechenden Menge Wasser, die bei 100° C. ausgetrieben wurde, zu dem Gewichte des mit Wasser gefüllten Kölbchens hinzu und zieht hiervon das Gewicht des mit Wasser und Boden gefüllten Kölbchens ab, so drückt die Differenz das Gewicht eines Volumens Wasser aus, welches demjenigen der angewendeten Bodenmenge gleich ist.

b. Das von einer gewogenen Quantität Boden verdrängte Wasser läßt sich auch dem Volumen nach ermitteln. Wo es nicht auf große Genauigkeit ankommt, bringt man einfach 200 g Erde in einen Drei- oder Fünfhunderter Kolben, füllt den letzteren mittelst des Hunderter Kolbens mit Wasser bis zur Marke an und mißt den im Hunderter bleibenden Rest im graduierten Rohr (Knop)[38]). Auch kann man in der Weise verfahren, daß man eine abgewogene Menge der Erde (etwa 30 g) in einer genau graduierten Glasröhre mit 50 cc Wasser stark schüttelt, um die Luft auszutreiben und dann abliest, um wie viel das ursprüngliche Volumen der Flüssigkeit durch die Gegenwart der Erde vermehrt worden ist. (Vergl. Schumann's Pyknometer unter „Cement".)

Der Humus bildet stets den spezifisch leichtesten, der etwas grobkörnige Quarzsand gewöhnlich den schwersten Bestandteil des Bodens. Dagegen ist der überaus feinkörnige, mehlartige und gleichsam thonige Sand, wie er in manchen Verwitterungsböden vorkommt, oft spezifisch leichter, als der reine Thon; ein zäher, humusarmer Thonboden kann daher nicht selten ein höheres spezifisches Gewicht zeigen, als ein lehmiger Sandboden, wie E. Wolff z. B. bezüglich der folgenden 6 Bodenarten nachgewiesen hat. Die Zahlen beziehen sich überall auf den bei 125° C. getrockneten Zustand des Bodens.

	Spec. Gewicht	Reiner Humus %	Reiner Thon %	Reiner Sand %	Kohlens. Calcium %	Eisenoxyd %
1.	2,5445	6,87	18,17	48,38	16,79	3,85
2.	2,6315	0,88	15,74	77,32	0,18	2,91
3.	2,6508	2,19	29,76	53,04	2,28	6,27
4.	2,6400	1,40	15,96	75,94	0,52	3,29
5.	2,7325	0,66	42,56	30,19	12,81	7,31
6.	2,6603	0,92	25,93	62,15	0,84	5,58

[38]) Landw. Vers.-Stationen. VIII, 40.

Digitized by Google

Die procentischen Mengenverhältnisse sind auf chemischem Wege ermittelt, der Humus aus dem direkt bestimmten organisch gebundenen Kohlenstoff berechnet, der Thon ist reines Aluminiumsilikat, und der Sand die in Salzsäure oder Schwefelsäure unlösliche Masse des Bodens. Im allgemeinen also kann man aus dem spez. Gew. keinen sichern Schluß ziehen auf die chemische oder mechanische Beschaffenheit des Bodens.

2. Bestimmung des absoluten oder Volumengewichtes des Bodens.

Das absolute Gewicht des Bodens findet man, wenn man den letzteren im lufttrocknen, möglichst feinpulverigen Zustande in ein passendes Gläschen von bekanntem Inhalt unter gelindem Rütteln und Aufstoßen portionsweise und gleichmäßig fest einfüllt, bis nach längerem Aufstoßen keine Volumabnahme mehr statt hat, und sodann die eingefüllte Erde dem Gewichte nach ermittelt. Das absolute Gewicht wird auf ein bestimmtes Volumen (1 cbm, 1 l 2c.) berechnet.

Von einer besonderen Probe wird zu gleicher Zeit das bei 100° C. entweichende hygroskopische Wasser bestimmt und das durch Wägung ermittelte Volumgewicht stets auf bei 100° C. getrocknete Substanz bezogen.

3. Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes des Bodens.

Dieses erhält man, wenn man das Volumgewicht durch das Gewicht des gleichen Volumens Wasser dividiert.

Für oben genannte 6 Bodenarten wurde dieses sogenannte scheinbare spez. Gew. gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Lufttrockne Erde . .	1,094	1,171	1,357	1,281	1,406	1,273
Bei 125° C. getrocknet	1,099	1,177	1,375	1,291	1,464	1,285

Bei der Berechnung des scheinbaren spez. Gew. der bei 125° C. getrockneten Erde ist angenommen worden, daß die Feuchtigkeit in der lufttrocknen Erde denselben Raum einnimmt, wie das Wasser, wenn es im freien flüssigen Zustande zugegen gewesen wäre. Das Volumen dieses Wassers wurde daher vor der Feststellung des betreffenden Verhältnisses von dem Inhalt des Gefäßes abgezogen. Man sieht aus den aufgeführten Zahlen, daß nächst dem humusreichen Boden (1) die feinkörnig sandigen Bodenarten (2 und 4) als die absolut leichteren, die thonigeren Erden (3, 6 und namentlich 5) als die absolut schwereren sich ergeben haben.

4. Bestimmung der Porosität des Bodens.

Die Porosität der Erde oder das Volumen der festen Erdteilchen, sowie andererseits der mit Luft oder Feuchtigkeit angefüllten Poren wird gefunden, indem man das scheinbare mit dem wirklichen spezifischen Gewicht des Bodens dividiert.

a. Hat man das scheinbare spezifische Gewicht bezüglich des feinpulverigen, völlig lufttrocknen Bodens bestimmt und daraus für den bei 100 oder 125° C. getrockneten Boden berechnet, so findet man z. B. für Nr. 1 nach der Gleichung $2{,}5445 : 1{,}099 = 100 : x$ $(= 43{,}2)$ 2c.

Digitized by Google

für die obigen 6 Bodenarten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Volumen der festen Erdteile .	43,2	44,7	51,9	48,9	53,6	48,3
Volumen der Poren	56,8	55,3	48,1	51,1	46,4	51,7

b. Die Porosität des Bodens in seiner natürlichen Lage auf dem Felde 2c. — wenn man also ein bestimmtes, auf 1 cbm zu berechnendes Volumen der Erde mit einem Erdbohrer oder hierzu passend construierten Stecheisen aushebt, das Gewicht der ganzen Erdmasse und in einem Teil derselben die Trockensubstanz ermittelt —, wird wiederum in anderen und zwar, je nach der mechanischen Bearbeitung des Bodens, nach der Düngungsweise 2c. verschiedenen Zahlen gefunden werden.

Anm. Es kann auch von Interesse sein, das Volumen zu bestimmen, welches der Boden in einem mit Wasser völlig aufgeschlemmten Zustande einnimmt. Man benutzt dazu die Erde, deren Volumen im lufttrocknen, feinpulverigen Zustande ermittelt worden ist, jedoch nur 25 oder 30 g, schüttelt dieselbe in einem graduierten Glasrohr tüchtig mit Wasser, welches 1 % Salmiak aufgelöst enthält und läßt dann ruhig absetzen. Nach Verlauf von 24 Stunden nimmt, nach E. Wolff's Beobachtungen, das Volumen der abgesetzten Erde durch längeres Hinstehen nicht mehr ab, und die Erde ist alsdann von der darüberstehenden, völlig klaren Flüssigkeit scharf getrennt. Das Volumen der Erde in diesem mit Wasser aufgeschlemmten Zustande vergleicht man mit demjenigen Volumen, welches dieselbe Menge Erde als feinpulverige, lufttrockene Masse einnimmt, indem man das letztere Volumen als Einheit der Rechnung zu Grunde legt.

Auf diese Weise ergab sich für die obigen 6 Bodenarten das folgende Verhältnis:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1 : 1,433	0,962	1,418	1,144	2,139	1,360

Es ist zu bemerken, daß die Erde Nr. 2 als feinpulverige lufttrockne Masse ein etwas größeres Volumen einnahm, als wenn dieselbe mit Wasser aufgeschlemmt worden war und aus der Flüssigkeit sich wiederum abgesetzt hatte. Im übrigen nimmt mit dem größeren Humus- und namentlich Thongehalte das Volumen der Erde im aufgeschlemmten Zustande deutlich zu; indes gestatten die betreffenden Verhältniszahlen auch allerlei interessante Schlußfolgerungen bezüglich des mechanischen oder physikalischen Zustandes der im Boden vorhandenen Humus- und Thonsubstanz.

Durch einfache Rechnung läßt sich auch die Menge des Wassers ermitteln, welche in der aufgeschlemmten und aus dem Wasser wieder abgesetzten Erde enthalten ist und damit die relativ höchste (vgl. 7 a. S. 54) Wasserkapacität des Bodens feststellen. Wenn man diese Wassermenge auf die bei 125° C. getrocknete Erde bezieht und in Procenten der letzteren ausdrückt, so ergeben sich z. B. für obige Bodenarten folgende Zahlen:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
91,1	43,8	65,4	50,7	109,5	68,3

5. Bestimmung der Absorptionsgröße des Bodens gegen $^1/_{10}$ bzw. $^1/_{100}$ Normal-Lösungen der wichtigeren Pflanzennährstoffe.

Es werden zu diesen Absorptionsversuchen zweckmäßig Lösungen von: Chlorammonium, Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat und Monocalciumphosphat (saurer phosphorsaurer Kalk) ver-

Digitized by Google

wendet, indem man $^1/_{10}$ bzw. $^1/_{100}$ des Molekulargewichtes in Gramm ausgedrückt (also bei $^1/_{10}$ Molekulargew. 5,35 g NH_4Cl, 10,11 g KNO_3, 16,40 g $Ca(NO_3)_2$, 24,60 g $MgSO_4 + 7H_2O$, 23,4 g $CaH_4(PO_4)_2$ in einem Liter Wasser von 16° C. löst.

Chlorammonium, Kaliumnitrat und Magnesiumsulfat lassen sich leicht als chemisch reine, wasserfreie Salze abwägen.

Calciumnitrat ist sehr zerfließlich, kann daher nicht als solches genau gewogen werden. In diesem Falle stellt man sich eine concentriertere Lösung her und bestimmt in etwa 20 oder 25 cc den Kalk- oder Salpetersäuregehalt, indem man aus zwei gut übereinstimmenden Bestimmungen das Mittel nimmt, die für einen Liter $^1/_{10}$ bzw. $^1/_{100}$ Normal-Lösung nötige Menge berechnet und diese zu 1 l verdünnt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäureabsorption soll nach Fesca's[39]) Vorschlage Monocalciumphosphat verwendet werden.

Dieses Salz wird in folgender Weise dargestellt: Eine Lösung von phosphorsaurem Natrium wird mit Eisessig versetzt, darauf mit einer Chlorcalciumlösung ausgefällt und der Niederschlag solange durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen, bis sich keine Chlorreaction mehr zeigt. Der frische Niederschlag wird in kalte officinelle Phosphorsäure bis zu deren Sättigung gelöst. Nach dem Filtrieren krystallisiert das Monocalciumphosphat, nachdem die Lösung im geheizten Zimmer in Krystallisierschalen 2—3 Wochen gestanden hat, aus. Die Mutterlauge wird zunächst durch Pressen zwischen Fließpapier entfernt, das Salz über Schwefelsäure getrocknet und die letzten Reste anhaftender Phosphorsäure durch Auswaschen mit wasserfreiem Äther auf dem Scheidetrichter entfernt.

Da dieses Salz nur in sehr verdünnter Lösung ohne Zersetzung löslich ist, so führt man die Absorptionsversuche mit einer $^1/_{100}$-Normal-Lösung (2,34 g $CaH_4(PO_4)_2$ entsprechend 1,42 g P_2O_5) aus.

In 25 ccm dieser Lösung wird nach der Molybdänmethode (siehe unter Düngemittel) die Phosphorsäure bestimmt.

Die Absorptionsversuche werden mit lufttrocknem Bodenmaterial angestellt, welches durch ein Rundlochsieb von 0,5 mm Lochweite geschlagen wird.

Bei der Bestimmung werden 50 g des durchgesiebten Bodens mit 200 cc der $^1/_{10}$ bzw. $^1/_{100}$ Normallösung 48 Stunden im dicht verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann wird möglichst schnell durch ein lufttrocknes Faltenfilter in ein trocknes Becherglas abfiltriert, während des Filtrierens Trichter und Glas bedeckt gehalten und im Filtrat derjenige Bestandteil bestimmt, dessen absorbierte Menge man erfahren will.

Nach Fesca's[40]) Vorschlage soll als Absorptionscoëfficient bezeichnet werden: die Menge des absorbierten Bestandteiles in Milligrammen ausgedrückt, bezogen auf die Einheit von 100 g Boden.

Manchmal ist es von Interesse, die Absorptionsverhältnisse bezüglich einer vollständigen Nährstofflösung zu ermitteln; als solche kann man eine

[39]) Fesca, Beiträge z. agronom. Bodenuntersuchung 1882. S. 31.
[40]) „ Beiträge zur agron. Bodenuntersuchung und Kartierung, Berlin 1882.

Digitized by Google

Flüssigkeit ansehen, welche gleichzeitig Kaliumnitrat, Calciumnitrat, schwefelsaures Magnesium und saures phosphorsaures Kalium (KH_2PO_4), und zwar passend von jedem Salze $^1/_{50}$ Molekül pro Liter aufgelöst enthält. Man schüttelt 500 cc dieser Salzlösung im Verlaufe von 24 Stunden oftmals mit 125 g des betreffenden Bodens, filtriert sodann 300 oder 400 cc der Flüssigkeit ab und bestimmt darin die Mengen der sämtlichen Bestandteile. Zu dem Absorptionsverhalten des Bodens ist im allgemeinen noch zu bemerken, daß nach den Beobachtungen von Biedermann[41]) die Absorption des Kalis durch Erhöhung der Temperatur bis zur Kochhitze nicht wesentlich sich verändert, dagegen diejenige der Phosphorsäure schon durch Erhöhung der Temperatur um wenige Grade (z. B. von 15 auf 25° C.) um das Doppelte und Dreifache und durch Erhitzen bis zum Kochen noch weiter gesteigert wird. Um daher bezüglich der Phosphorsäure vergleichbare Resultate zu gewinnen, muß stets eine ganz bestimmte Temperatur eingehalten werden, als welche eine mittlere = 17° C. sich eignet.

Nach W. Pillitz[42]) giebt es für Absorption von Kali, Ammon und Phosphorsäure einen Ausfättigungspunkt, über welchen hinaus eine weitere Aufnahme nicht mehr stattfindet; zur Ausfättigung ist eine gewisse minimale Concentration der Flüssigkeit erforderlich; Kali und Ammoniak werden in äquivalenten Mengen absorbiert; Beziehungen zwischen der Absorptionsgröße der Basen und der Phosphorsäure lassen sich nicht erkennen.

W. Pillitz wie auch R. Zalomanoff[43]) verwerfen die alte Methode (nämlich Schütteln des Bodens mit der Lösung in einem Kolben) und empfehlen die Filtrier-Methode, einerseits weil sie mehr den natürlichen Verhältnissen entsprechen, andererseits übereinstimmendere Resultate liefern soll. Zalomanoff bediente sich zu den Absorptionsversuchen des nebenstehenden Apparates..

Fig. 7. Absorptionsapparat von Zalomanoff.

Zwei Cylinder sind vertikal auf einander gestellt; der untere ist in cc eingeteilt, der obere an beiden Enden mit durchbohrten Kautschukpfropfen a und b verschlossen, durch deren Öffnungen Glasröhrchen c und d gesteckt sind. Innerhalb des Cylinders A wird die Öffnung des Röhrchens d mit einem rund geschnittenen Stück schwedischen Filtrierpapiers verdeckt. Der untere Teil des Röhrchens d ist mittelst eines Kautschukschlauches, welcher einen Quetschhahn C trägt, mit einem anderen Röhrchen e verbunden, welches durch den Pfropfen f geht — statt dessen kann man sich auch eines einzigen, mit Glashahn versehenen Glasrohres bedienen.

Bei Ausführung der Versuche wird in den oberen Cylinder die abgewogene Menge des zu untersuchenden und wie oben vorbereiteten Bodens, darauf das abgemessene Quantum der anzuwendenden Lösung der Salze geschüttet und der Cylinder geschlossen. Man öffnet den Hahn C, läßt ein bestimmtes Volumen Lösung — aber nicht alles — tropfenweise durch den Boden filtrieren und schließt ihn. Man rührt die durchfiltrierte, im unteren Cylinder und auch

[41]) Landw. Vers.-Stat. XI, 1 und 81.
[42]) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 14. S. 55 u. 282.
[43]) Jul. Kühn: Berichte des landw. Instituts Halle a. d. S. 1880, S. 40.

Digitized by Google

die im oberen Cylinder übriggebliebene Flüssigkeit um, bestimmt in beiden Flüssigkeiten die Menge vorhandener Bestandteile und erhält aus der Differenz die absorbierte Menge. M. Fesca glaubt jedoch (l. c.) dieser Methode der Bestimmung der Absorptionsgröße keine besonderen Vorzüge vor dem alten Verfahren, dem Schütteln in einem Kolben, zuschreiben zu können.

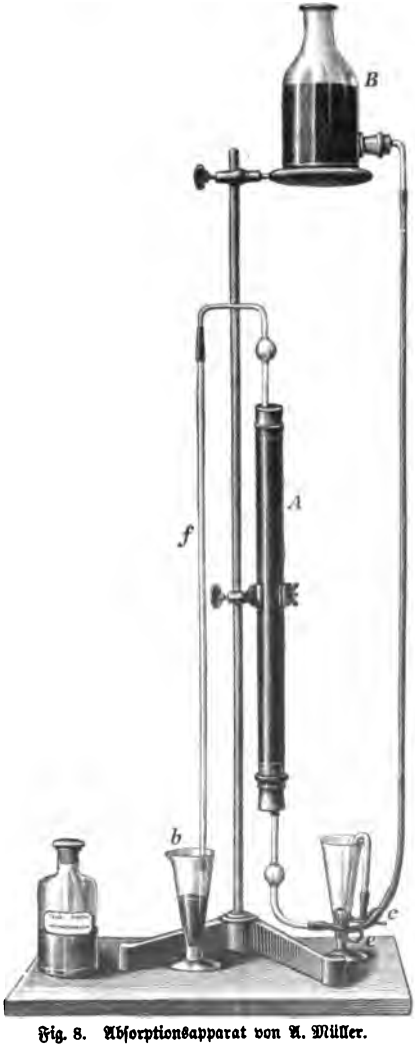


Fig. 8. Absorptionsapparat von A. Müller.

M. Müller[44]) empfiehlt, besonders für Vorlesungen, um die Absorptionsfähigkeit des Bodens zu zeigen, die Lösungen der Salze von unten nach oben durch den Boden steigen zu lassen.

Ein ungefähr 0,75 m langes und 4 bis 5 cm weites starkwandiges Glasrohr A ist oben und unten durch Gummikorke mit einfacher Durchbohrung verschlossen, in welche rechtwinklig gebogene Glasröhren eingeführt werden. Das Rohr A ist zur Aufnahme der für den Versuch geeigneten Erde bestimmt. Ehe dieselbe eingefüllt wird, giebt man erst unten eine Lage Glasscherben, Glasperlen oder kleiner Glaskugeln und darüber eine etwa 1 cm hohe Schicht grober Glaswolle, um zu verhüten, daß das untere rechtwinklig gebogene Glasröhrchen verstopft wird. Sodann wird die Erde eingeschüttet und zweckmäßig oben ebenfalls mit Glaswolle bedeckt. Rohr A steht durch einen Gummischlauch mit der entsprechend höher stehenden Druckflasche B von etwa 2 l Inhalt in Verbindung. Dieselbe wird mit einer dünnen Lösung desjenigen Stoffes gefüllt, dessen Absorption durch die Erde man demonstrieren will. In den Gummischlauch ist kurz vor dem unteren rechtwinklig gebogenen Röhrchen, bei c, ein gläsernes T-stück eingeschaltet, dessen einer Schenkel mit einem kurzen Ende Gummischlauch, welcher durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann, versehen ist. Bei c ist ein Schraubenquetschhahn angebracht, der den Zufluß der Lösung von B nach A reguliert bzw. ganz abschließt. Öffnet man den Schraubenquetschhahn, nachdem die Druckflasche B mit Flüssigkeit gefüllt ist, so tritt die letztere nach A ein, und hat man es durch Stellen der Schraube ganz in der Gewalt, die Lösung langsam oder schnell in der Erde emporsteigen zu lassen. Schließlich fließt die Flüssigkeit durch f

[44]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889. S. 501.

Digitized by Google

in ein darunter gestelltes Glas b ab. Durch Öffnen des Quetschhahnes bei e auf dem kurzen Schlauch kann man eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit nehmen und diese dann mit den Anteilen vergleichen, welche bei b abtröpfeln, also innig mit der Erde in Berührung gekommen sind. Will man zeigen, daß z. B. Kaliumcarbonat von dem Erdboden absorbiert wird, so füllt man die beiden Kugeln der rechtwinklig gebogenen Röhrchen mit rotem Lackmuspapier; dasselbe wird in der unteren Kugel sofort gebläut werden, während es oben seine rote Farbe behält, da die Flüssigkeit durch die Berührung mit dem Erdboden die alkalische Reaction verliert. Für Vorlesungsversuche eignet sich am besten humusarmer, etwas lehmiger Sandboden, der an der Luft vorgetrocknet und wie sonst gesiebt wird. Die anzuwendenden Lösungen sollen sehr verdünnt sein z. B. pro 1 l: 1,5 g Kaliumcarbonat, 1,5 g krystallisirtes Natriumphosphat ꝛc. enthalten.

6. Bestimmung des Absorptions-Coëfficienten nach Knop.

(Verhalten des Bodens gegen eine Lösung von Chlorammonium.)

Um für die Zwecke der Boden-Bonitierung den „Absorptions-Coëfficienten" möglichst rasch zu bestimmen, verfährt man nach Knop[45]) in folgender Weise: Man mischt, je nachdem man den Versuch mit 50 oder 100 g Feinerde[46]) anstellt, mit 5 oder 10 g Kreidepulver und dem doppelten Gewicht (100 oder 200 cc) einer Ammonsalzlösung von bekanntem Ammongehalt. Als Ammonsalz wählt man den Salmiak und bereitet davon eine Lösung genau von der Concentration, daß das Ammon bei seiner Zersetzung für jedes cc Flüssigkeit gerade 1 cc Stickgas liefert, d. h. man löst in je 208 cc Wasser 1 g Salmiak auf (= 0,2616 g Stickstoff, welche bei 0° und 760 mm Luftdruck 208 cc einnehmen). Man läßt unter öfterem Umschütteln die Erden 48 Stunden mit dieser Lösung in Berührung. Darauf läßt man den Boden sich absetzen und gießt die überstehende klare Flüssigkeit durch ein trocknes Filter. Aus dem Filtrat entnimmt man schnell mit der Pipette 20 oder 40 cc und dampft sie in einem kleinen Porzellanschälchen unter Zusatz von einem Tropfen reiner Salzsäure bis fast zur Trockne auf dem Wasserbade ein. Den im Porzellanschälchen zurückgebliebenen Salmiak spült man mit 10 cc Wasser in die eine Abteilung der Entwicklungsflasche des Knop-Wagner'schen Azotometers, zersetzt denselben mit 50 cc Bromlauge, bestimmt den Stickstoff volumetrisch (siehe unter Düngemittel, Stickstoffbestimmung) und berechnet danach den Verlust an Stickstoff, den die ganze Menge (200 cc) Flüssigkeit bei Berührung mit 100 g Feinerde erlitten hat. Diese Zahl, die Menge Stickstoff in cc angegeben, nennt man ohne weiteres die Absorptionsgröße oder Absorption, während, wie bereits erwähnt, Fesca vorschlägt, als Absorptions-Coëfficienten die Menge des absorbierten Stickstoffs in Milligramm, bezogen auf 100 g Boden, auszudrücken.

[45]) Landw. Vers.-Stat. XVII. 85; auch in Zeitschr. f. analyt. Chem. XIII, 101.

[46]) Unter Feinerde versteht Knop denjenigen Teil des Bodens, welcher durch ein aus Drahtnetz mit 400 Öffnungen pro 1 Quadrat-Centimeter hindurchfällt; dasselbe würde einem Rundlochsiebe von 0,5 mm Lochweite entsprechen. — Falls der Boden sehr bindig ist, so kocht man ihn (nach Wahnschaffe, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung 1887. S. 134) mit Wasser auf und giebt ihn mit Hilfe eines steifen Pinsels durch das Sieb.

Digitized by Google

7. Bestimmung der wasserfassenden Kraft, der Wasser-Kapacität des Bodens.

Mit Bezug auf die Bestimmung der Wasserkapacität (wasserfassenden oder wasserhaltenden Kraft) des Bodens, der Fähigkeit desselben, eine gewisse Menge von flüssigem Wasser in seine Poren aufzunehmen, seien folgende Methoden erwähnt:

a. Versuche im Laboratorium.

α. Wenn man, wie bisher gewöhnlich geschah, diese Eigenschaft des Bodens durch Sättigung einer gewissen Menge desselben in einem Trichter mit Wasser, Abtropfenlassen 2c. bestimmt, so erhält man sehr unzuverlässige und ganz verschiedene, bei einem und demselben, namentlich thonigem Boden nicht selten von 30 bis 90 Procent wechselnde Resultate, je nachdem zu diesem Versuche eine größere oder geringere Menge des Bodens genommen wurde und der letztere in einem mehr oder weniger aufgelockerten oder gar mit Wasser völlig aufgeschlemmten Zustande sich befand. Um auf diese Weise einigermaßen vergleichbare, obgleich auf die natürlichen Verhältnisse durchaus nicht zu beziehende Resultate zu erhalten, muß man stets eine gleiche Menge, etwa 100 g, des Bodens abwägen, die Substanz in einer Schale mit überschüssigem Wasser anrühren und sodann das Ganze auf einen vorher gewogenen Trichter bringen, dessen Spitze mit einem kleinen Filter verschlossen ist. Der Trichter wird mit einer Glasplatte bedeckt, und wenn kein Abtropfen mehr stattfindet, das Gewicht des von dem Boden aufgenommenen Wassers durch Wägung des ganzen Apparates ermittelt. Die Menge des vom Boden zurückgehaltenen Wassers hat man, wie bei allen Eigenschaften des Bodens geschieht, die auf das Verhalten desselben zum Wasser sich beziehen, teils auf den völlig lufttrocknen, teils auf den wasserfreien oder vielmehr auf den bei 100° C. getrockneten Zustand des Bodens zu berechnen.

Nach dem obigen Verfahren findet man die Wasserkapacität des Bodens, weil der letztere in dem Zustande der relativ höchsten Auflockerung vorhanden ist, stets verhältnismäßig sehr hoch und zwar bei thonigen Bodenarten absolut und relativ weit höher, als bei mehr sandigen Erden. Man kann die so bestimmte Wassermenge als größte oder volle Wasserkapacität bezeichnen. Ein großer Übelstand hierbei ist, daß der Boden, wenn er in den Trichter gleichsam hineingeschlemmt worden ist, das überschüssige Wasser oft fast gar nicht abtropfen läßt, so daß man genötigt ist, dasselbe nach einiger Zeit von der Oberfläche des Bodens mittelst einer Pipette zu entfernen. Außerdem hört das Abtropfen des Wassers bei einem thonigen Boden schon vollständig auf, wenn derselbe noch in einem breiigen, sogar halbflüssigen Zustande sich befindet. Noch weniger vergleichbare Resultate erhält man, wenn man den Boden trocken und in Pulverform einfach in den Trichter einschüttet und sodann mit Wasser übersättigt, weil man alsdann durchaus kein sicheres Maß dafür hat, daß der Boden stets im Zustande relativ gleicher Auflockerung dem Versuche unterworfen wird. Es muß der Boden hinsichtlich seiner Wasserkapacität notwendig unter Verhältnissen geprüft werden, welche seinem natürlichen Zustande auf dem Felde, namentlich in den tieferen Schichten der Ackerkrume, möglichst ähnlich sind und auch bei der Untersuchung verschiedener Bodenarten leicht in der nötigen Übereinstimmung hergestellt werden können. Es wird dann zweckmäßig folgendes Verfahren angewendet:

Digitized by Google

β. Ein cylindrisches Röhrchen[47]) von Zinkblech, das genau 16 cm hoch ist und einen lichten Durchmesser von 4 cm besitzt (Rauminhalt 201,06 cc), ist am Boden mit einem feinen Nickel-Drahtnetz versehen. Unten ist ein Stück Zinkrohr darüber gelötet, welches an der Seite durchlöchert ist. Vor dem Gebrauch legt man feine angefeuchtete Leinwand auf den Drahtnetzboden des Cylinders, überbindet den letzteren unten mit einem Stück Kautschuk und füllt zunächst den unteren Teil des Cylinders bis zum Siebboden mit Wasser. Darauf gießt man 200 cc Wasser von 16° C. in den Cylinder hinein und bringt genau über dem Wasserspiegel eine Marke an. Der über der Marke stehende Blechrand wird abgefeilt, so daß der Cylinder mit Leinwandlappen genau 200 cc Rauminhalt besitzt und zu gleicher Zeit zur Bestimmung des Volumgewichtes des Bodens benutzt werden kann. Dieses Gefäß wird bei dem eigentlichen Versuch, nachdem zuvor das feuchte Leinwandläppchen hineingelegt worden ist, gewogen und darauf mit dem Boden gefüllt. Derselbe (die Feinerde desselben, s. oben) muß

Fig. 9. Zinkcylinder zur Bestimmung der Wasserkapacität.

vollständig lufttrocken sein (bei einem größeren Wassergehalt erhält man ganz andere, zu hohe Resultate, weil dann die Teilchen des Bodens sich nicht so dicht neben einander legen, die Zwischenräume oder Poren also mehr Wasser aufzunehmen vermögen); er wird in einer Reibschale vorher unter gelindem Druck so fein und gleichförmig zerrieben, als möglich ist, ohne die etwa vorhandenen kleinen Steinchen zu zerstoßen. Die Erde wird sodann in kleinen Portionen in den Zinkcylinder geschüttet und jedesmal durch gelindes Aufklopfen des Cylinderchens auf eine weiche Unterlage ein dichtes und gleichförmiges Zusammensitzen der Bodenteilchen bewirkt, bis zuletzt der ganze Cylinder mit Erde angefüllt ist. Man stellt nun den mit Boden gefüllten Cylinder, nachdem er gewogen worden ist, so tief in einer Glaswanne in Wasser, daß der Siebboden 5—10 mm in dasselbe hineinreicht, stellt eine Glasglocke darüber, um die Luft abzuhalten und läßt die Erde von unten her sich mit Wasser vollsaugen. Die Feuchtigkeit erscheint je nach der Beschaffenheit des Bodens in kürzerer oder längerer Zeit an der Oberfläche desselben; man läßt den Apparat im Wasser stehen, bis nach wiederholtem Wägen nur noch höchst unbedeutende Gewichtsveränderungen zu bemerken sind. Die gesamte Gewichtszunahme ergiebt die Menge des absorbierten Wassers.

Fast ganz dieselben Resultate, wie bei dem Vollsaugen des lufttrocknen, feinpulverigen Bodens von unten her, erhält man, wenn man

[47]) Früher wurden von E. Wolff viereckige Kästchen vorgeschlagen; diese Cylinder (nach Wahnschaffe) scheinen jedoch praktischer.

Digitized by Google

eine gleich dicke Schicht der Erde (16 bis 17 cm) in ein ähnliches, mit Trichterrohr versehenes Zinkcylinderchen unter ganz gleichen Verhältnissen einfüllt, sodann von oben mit Wasser vorsichtig übersättigt und den Überschuß des Wassers durch das Trichterrohr abtropfen läßt. Hierbei muß, wie bei allen Versuchen über die Wasserkapacität, die Temperatur beobachtet werden, weil mit der Erhöhung der letzteren die erstere mehr oder weniger sich vermindert[48]).

Bei der Bestimmung der Wasserkapacität ist es besonders wichtig, diese Eigenschaft des Bodens auf den lufttrocknen Zustand desselben zu berechnen, weil die procentischen Verhältnisse der Wasseraufnahme nur in diesem Falle eine deutliche Übersicht gewähren, dagegen bei der bezüglichen Vergleichung sehr verschiedener Bodenarten sich oft fast vollständig ausgleichen oder sogar umkehren, wenn man das Gewicht des bei 100° C. getrockneten Bodens der Rechnung zu Grunde legt. Es ist nämlich die Wasserkapacität, auf den lufttrocknen Zustand des Bodens bezogen, unter den oben angedeuteten Verhältnissen für thonige, humusarme Bodenarten eine entschieden geringere als für ebenfalls humusarme lehmige und sandige Bodenarten, während bei größerem Humusgehalt überall die Porosität des Bodens und damit zugleich die Menge des absorbierten Wassers deutlich zunimmt. Ein sehr thoniger Boden vermochte z. B. 27,3 Proc., drei ziemlich thonige Bodenarten 30,5, 30,6 und 31,4, zwei sandig-lehmige Bodenarten von sehr feinem Korn 33,0 und 36,4 und ein schwarzer, humusreicher, sandiger Lehmboden 41,2 Proc. Wasser über den lufttrocknen Zustand hinaus aufzunehmen; dagegen gestalteten sich diese Zahlen, wenn man überall das Gewicht des ganz wasserfreien Bodens der Rechnung zu Grunde legte, in derselben Reihenfolge: 36,7; 37,4—36,1—37,3; 36,0—39,0; 48,4, Zahlenverhältnisse, welche die charakteristischen Eigentümlichkeiten der verschiedenen Bodenarten großenteils gar nicht deutlich hervortreten lassen. Richtiger aber ist es, wenn man die Wasserkapacität überhaupt gar nicht auf das Gewicht des Bodens, sondern stets auf das Volumen desselben berechnet.

γ. In Wirklichkeit, d. h. bei ganz natürlicher Lage des Bodens ist die Wasserkapacität des letzteren meistens eine noch geringere, als nach der soeben angedeuteten Bestimmungsmethode gefunden wird; denn man hat es dann mit noch weit tieferen Säulen der porösen Medien zu thun und es ist leicht verständlich, daß unter solchen Umständen nur die feinen Kapillarräume mit Wasser gefüllt bleiben, während die größeren Zwischenräume nur vorübergehend das Wasser aufnehmen, bei dem Versinken des letzteren aber die Luft wieder eindringen lassen — einerlei ob das Wasser von der Oberfläche aus eindringt oder aus der Tiefe aufsteigt, sobald nur in beiden Fällen nach kürzerer oder längerer Zeit die Bewegung des Wassers im Boden aufgehört hat und also hinsichtlich des Feuchtigkeitsgehalts ein Gleichgewicht zwischen den oberen und tieferen Schichten eingetreten ist.

Nach fast 14tägigem, meist sehr starkem und anhaltendem Regen, also im vollständig durchnäßten Zustande fand E. Wolff in Proben, welche in einer Tiefe von 2 bis zu 30 cm aufgenommen und direkt vom Felde auf ihren Wassergehalt geprüft wurden, bei den oben erwähnten ziemlich thonigen Bodenarten durchschnittlich nur 21,8 Proc., in den feinsandigen Bodenarten 24,4 Proc., gegenüber von beziehungsweise 30,8 und 34,7 Proc. (nach Methode β bestimmt), überall auf den lufttrocknen Zustand des Bodens berechnet.

---

[48]) Haberlandt in „Landw. Vers.-Stat." VIII. 458.

Digitized by Google

Um den natürlichen Verhältnissen möglichst nahe entsprechende Resultate zu erzielen, verfährt man nach A. Mayer[49]) auf folgende Weise: Eine Glasröhre von 1,5 bis 2 cm Weite wird unten mit Leinwand zugebunden und mit dem lufttrocknen Bodenpulver, unter mäßigem Aufstoßen auf eine weiche Unterlage, einen Meter hoch angefüllt. Die Glasröhre besteht aus 2 Stücken, welche mit einem kurzen Kautschukrohr an einander befestigt sind. Das untere Stück ist nahezu 0,75 m lang, so daß noch 0,25 m des oberen Stückes mit dem Boden angefüllt werden. So vorbereitet wird rasch so viel Wasser oben aufgegossen, daß vorübergehend die volle oder Gesamt-Wasserkapacität der ganzen Erde in Anspruch genommen wird. Dabei findet während des Abwärtssinkens des Wassers eine Anfeuchtung der Hohlräume vor der Anfüllung derselben mit Wasser statt. Hierauf wartet man, bis das überschüssige Wasser vollständig abgeflossen ist, öffnet dann sogleich den Kautschukverband, nimmt an dieser Stelle ein genügendes Quantum der feuchten Erde heraus, wägt und bestimmt den Gewichtsverlust durch Trocknen bei 100° C. Die so dem Gewichte nach sich ergebende Wasserkapacität wird mit Hülfe des „scheinbaren spezifischen Gewichtes" (s. unter 3 S. 48) des Bodens auf die Volumeinheit umgerechnet.

Die auf solche Weise erhaltene Zahl kann man als die kleinste (nach Mayer auch absolute) Wasserkapacität bezeichnen; sie fällt für die verschiedenen Bodenarten, je nach der Feinheit und Porosität der Gemengteile, sehr verschieden aus; die Differenzen sind, entsprechend den natürlichen Verhältnissen, weit größer, als bezüglich der „vollen" Wasserkapacität, deren Bestimmung von keinem praktischen Werte ist. Bei sehr thonigen Bodenarten ist die angegebene Methode eine unbequeme, weil das Wasser durch eine so tiefe Schicht überaus langsam hindurchfließt. In solchen Fällen aber kann man auch kürzere Röhren oder die unter (β) beschriebenen Zinkgefäße anwenden, weil bei sehr thonigen Bodenarten die nach Methode β und γ ermittelten Zahlen ziemlich zusammenfallen, vorausgesetzt, daß überall gleiche Porositätsverhältnisse vorhanden sind. Wollny[50]) verwirft jedoch auch in diesem Falle die Methode β sowie die später (Wollny, Forschungen ꝛc. 1880. S. 150) von A. Mayer abgeänderte Methode und redet auch hier der von ihm modificierten A. Mayer'schen Methode das Wort. Nachdem er die von A. Mayer vorgeschlagene Methode nach verschiedenen Richtungen geprüft[51]), schlägt er folgendes Verfahren vor zur Bestimmung der kleinsten Wasserkapacität:

Eine 90 cm lange Zinkblechröhre, deren innerer Durchmesser 4 cm mißt, trägt an beiden Enden, rechtwinklig zur Achse eine plattenförmige, Erweiterung 1,5 cm breit. Das untere Ende wird mit einer starken sehr grobmaschigen Leinwand verbunden und der zu untersuchende Boden schichtenweise eingefüllt und mit einem Stößel festgestampft. Auf das obere Ende werden noch 2 je 10 cm lange, gleichfalls 4 cm weite Glasröhren gesetzt. Diese sind, an beiden Enden mit aufgekitteten Messingcylindern versehen, die sich auch rechtwinklig zur Achse des Röhrenstückes zu kreisrunden, vollständig eben geschliffenen 1,5 cm breiten Platten erweitern. Diese Platten werden eingefettet aufeinander gelegt und die an-

[49]) Landw. Jahrbücher III, 771 und Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik III. 1880. S. 150.

[50]) Wollny, Forschungen auf d. Geb. der Agrik.-Physik 1885. S. 204.

[51]) Wollny, Forschungen auf d. Geb. der Agrik.-Physik 1885. S. 177 ff.

Digitized by Google

einanderstoßenden Platten vermittelst je dreier hölzerner Klemmer fest auf einander gepreßt. Das mit der Blechröhre verbundene Glasrohr wird ebenfalls fest mit Boden gefüllt, während dies beim zweiten blos im unteren Teil geschieht, damit, wenn beim Anfeuchten sich der Boden noch setzen sollte, etwas in die erste Röhre nachrutschen kann und diese stets mit Boden vollgefüllt bleibt. Es wird nun der noch freie Teil der oberen Glasröhre mit Wasser gefüllt und dies so oft wiederholt, bis das Wasser unten angelangt ist. Um dies beobachten zu können, befindet sich am untersten Ende der Blechröhre in der Wand derselben ein 2 cm breiter, 10 cm hoher, durch eine Glasplatte verdeckter Schlitz. Um die Verdunstung am unteren Ende der Röhre zu verhüten, wird sie mit dem verbreiterten Rande auf eine Glasplatte gestellt.

Sobald das Wasser am unteren Ende angelangt ist, wird das überschüssige Wasser von der Oberfläche abgehoben und das Glasrohr oben mit einem Korke verschlossen, durch dessen Mitte eine oben in eine Spitze ausgezogene Glasröhre führt, um eine Verdunstung zu vermeiden. Hierauf läßt man noch 36 Stunden stehen. Sodann werden nach Entfernung der Klemmer die einzelnen Röhrenstücke mit einem Platinblech auseinandergeschnitten und die beiden Enden der mit der Blechröhre in Verbindung gestandenen Glasröhre mit je einer Glasplatte bedeckt, um jede Verdunstung zu verhindern. Es wird nun gewogen, und aus dem Gewicht nach Abzug desjenigen des Röhrenstückes und der Glasplatten ergiebt sich das Gewicht des feuchten Bodens. Letzterer wird sorgfältig in eine größere Porzellanschale gebracht und bei 100° C. getrocknet. Vor dem Wägen läßt man ihn 24 Stunden an der Luft stehen, um ihn lufttrocken zu machen. Aus der Differenz zwischen Gewicht des feuchten und des trocknen Bodens ergiebt sich der Wassergehalt, welcher volumprocentisch berechnet wird. Das Volumen des Glasröhrenstückes wird vorher mit destilliertem Wasser bei 17,5° C. genau ermittelt.

Die nach der zuletzt erwähnten Methode bestimmte kleinste oder absolute Wasserkapacität läßt zugleich erkennen, wie viel nach Volumprocenten noch an Luft in dem mit Wasser gesättigten Boden vorhanden ist; man braucht nur das Volumen des aufgenommenen Wassers mit der unter sonst gleichen Verhältnissen ermittelten Gesamt-Porosität des Bodens (s. Nr. 4 S. 48) zu vergleichen.

b. Versuche auf freiem Felde.

Da der Einfluß des Untergrundes, des Grundwassers, der Lagerung des betreffenden Bodens zur Umgebung, im Laboratorium nicht geprüft werden kann, so empfiehlt R. Heinrich die Bestimmung der Wasserkapacität auf freiem Felde vorzunehmen.

Nachdem von ihm verschiedene Verfahren diesbezüglich geprüft wurden, hält er folgendes Verfahren[52]) für das zweckmäßigste:

Die Ackerkrume (die vom Pfluge bewegte Bodenschicht) wird bis zur vollen Tiefe ausgehoben und auf den Untergrund ein Blechgefäß ohne Boden von ca. 20 cm Durchmesser und 40 cm Höhe aufgesetzt. Das Blechgefäß wird sodann von außen

[52]) R. Heinrich, über Prüfung der Wasserkapacität, Wollny, Forsch. auf d. Geb. d. Agrik.-Physik IX. 1886. S. 259.

Digitized by Google

mit soviel Erde angeschüttet, daß es in der Ackerkrume eingegraben erscheint. Der Rest des ausgehobenen Ackerbodens, welcher dem vom Blechgefäß umschlossenen Raume entspricht, wird zur Durchfeuchtung mit möglichst wenig Wasser[53]) durch ein auf das Gefäß eingesetztes Sieb getrieben, welches letztere 4 Drahtfäden auf 1 cm besitzt. Es werden hierdurch alle gröberen Steine, Holzstücke und dergleichen, welche bei der späteren Probeentnahme zur Wasserbestimmung stören könnten, beseitigt.

Bei Sandböden hat sich das überschüssige, vom Boden infolge seiner Kapacität nicht zurückgehaltene Wasser bereits nach wenigen Stunden verlaufen; bei schweren Böden dauert dies aber länger, 1 bis 2 Tage. Ist das überschüssige Wasser in den Untergrund versickert, dann ist die weitere Abnahme des Wassers im Boden eine verhältnismäßig sehr langsame, wenn man die Verdunstung durch Bedeckung des benetzten Bodens hindert. Zur Wasserbestimmung sticht man, nachdem der Blechcylinder herausgenommen, die Erde mit einem Spaten bis zur Mitte der von dem Blechcylinder begrenzten Fläche heraus, gebraucht jedoch dabei die Vorsicht, die Fläche des Spatens von der zu entnehmenden Probe sanft abzudrängen. Die oberste 2—4 cm starke Bodenschicht wird entfernt und aus der Mitte der durchtränkten Oberkrume ein Stück mit dem Messer herausgeschnitten und in eine luftdicht verschließbare Pulverflasche von bekanntem Gewicht eingefüllt. Das Wasserquantum, welches der Boden zurückhält, wird durch anhaltendes Trocknen bei 100° C. der in der Flasche gewogenen Probe ermittelt und auf 100 g sowie auf 1 l Boden berechnet.

8. Bestimmung des Wasser-Aufsaugungsvermögens, der Kapillar-Anziehung des Bodens.

Das Aufsaugungsvermögen (Kapillaranziehung) des Bodens für Wasser, wenn das letztere von unten her in den Boden aufsteigen muß, wird in der Weise bestimmt, daß man in Centimeter eingetheilte Glasröhren von 80 cm Höhe und $1^1/_2$ bis 2 cm Durchmesser am unteren Ende mit feiner Leinwand verschließt (die mit einem Kautschukring befestigt wird) und unter gelindem Aufklopfen nach und nach mit der feinpulverigen Erde anfüllt, dann mit dem unteren Ende 1—2 cm tief in Wasser stellt und ermittelt, wie lange Zeit erforderlich ist, bis die Feuchtigkeit von unten her bis zu einer gewissen Höhe (30—50—70 cm) in die Erde aufsteigt oder auch wie hoch die erstere im Verlaufe einer gewissen Zeit (1—2—4—8—16—24—48 2c. Stunden) sich erhebt.

Dieselben 6 Bodenarten, von denen schon mehrfach die Rede war, verhielten sich hierbei in der Weise, daß die Feuchtigkeit innerhalb der angegebenen Zeit die folgende Höhe erreichte:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
24 Stunden	27,3	38,0	16,7	36,3	8,0	28,8 cm
48 „	35,9	50,8	24,5	49,2	11,9	40,5 „
72 „	41,5	59,5	30,0	57,9	15,2	49,1 „
96 „	44,4	66,2	33,5	63,8	17,5	55,2 „
120 „	46,7	70	36,3	68,5	19,2	60,5 „

Man sieht hieraus sehr deutlich, daß ein größerer Thongehalt und teilweise auch der Humus das Aufsteigen der Feuchtigkeit aus dem Untergrunde in die oberen Schichten des Bodens sehr verlangsamt. In der That hatte das Wasser die Höhe

[53]) Es ist notwendig, daß die Erde mit nur so viel Wasser durch das Sieb getrieben wird, daß keine Sonderung der verschieden schweren Bestandteile (durch Sedimentierung) stattfinden kann.

Digitized by Google

von 70 cm in dem Boden Nr. 2 nach 5 Tagen erreicht, in Nr. 4 nach 6 Tagen, in Nr. 6 nach 8 Tagen, in Nr. 3 dagegen erst nach 72 Tagen, in Nr. 1 nach etwa 100 und in Nr. 5 gar erst nach 175 Tagen.

Dieselben Apparate, oder auch etwas kürzere, 40 cm lange Glasröhren kann man benutzen, um zu beobachten, bis zu welcher Tiefe und wie schnell eine gewisse Wassersäule (z. B. von 4 oder 8 cm) von oben her in die völlig lufttrockene Erde eindringt. Bezüglich der Tiefe des Eindringens hat man zwei Beobachtungsmomente zu unterscheiden:

a. den Augenblick, wo das flüssige Wasser von der Oberfläche des Bodens verschwunden, also soeben in denselben eingedrungen ist, und dann

b. die Tiefe, bis zu welcher die Feuchtigkeit überhaupt in den Boden eindringt, also den Zeitpunkt, wo ein Stillstand im weiteren Versinken des Wassers eintritt, wenn nämlich die tieferen Schichten noch vollkommen lufttrocken sind.

Bei Versuchen mit den obigen Bodenarten ergab sich, daß eine 4 cm hohe Wassersäule in den lufttrocknen Boden einsickerte in

1.	2.	3.	4.	5.	6.	
4,3	1,8	10,3	3,0	21,0	4,3	Stunden

und zwar bis zu einer Tiefe von

a.	11,0	12,0	11,4	13,3	11,7	12,0 cm
b.	13,0	18,1	13,0	19,0	12,0	16,5 „

Als abermals eine Wassersäule von 4 cm auf den in den oberen Schichten bereits feuchten Boden gebracht wurde, verschwand jetzt das Wasser von der Oberfläche erst in

1.	2.	3.	4.	5.	6.	
21,5	9,0	42,0	14,0	80,0	22,0	Stunden

und die Feuchtigkeit erstreckte sich nun bis zu einer Tiefe von

a.	21,1	24,3	22,0	25,2	23,0	25,1 cm
b.	23,9	30,0	23,5	30,0	24,7	30,0 „

Die Feuchtigkeit wird daher von einem feinkörnigen Sand- und Lehmboden nicht allein am raschesten aufgenommen, sondern verteilt sich darin auch bis zu der relativ größten Tiefe, vorausgesetzt, daß der Boden vorher ganz lufttrocken und nicht vielleicht in den tieferen Schichten teilweise oder ganz mit Wasser gesättigt war.

9. Bestimmung der Verdunstungsfähigkeit des Bodens.

Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur im Schatten haben alle Bodenarten, selbst wenn sie in ziemlich dicken Schichten dem Versuch unterworfen werden — wenigstens, so lange noch eine reichliche Menge von Feuchtigkeit zugegen ist — ein beinahe gleiches Verdunstungsvermögen, d. h. die absolute Menge des in einer bestimmten Zeit verdunsteten Wassers ist fast nur bedingt durch die Größe der Oberfläche des die Feuchtigkeit ausdunstenden Bodens und durch die Temperatur der umgebenden Luft. Außerdem ist die Verdunstung in diesem Falle eine so überaus langsame, daß man Monate gebraucht, bis nur 100—150 g der mit Wasser gesättigten Erde in einer 4—6 cm mächtigen Schicht den völlig lufttrocknen Zustand wieder angenommen haben.

Digitized by Google

Es wurden z. B. die obigen 6 in ihrem Humus-, Thon- und Sandgehalt sehr verschiedenen Erden[54]) in Mengen von ungefähr 30 (A), 60 (B) und 150 (C) g und in Schichten von bzw. $1\frac{1}{2}$, 3 und $5\frac{1}{2}$ cm Mächtigkeit (in Zinkkästchen von gleicher Oberfläche, aber verschiedener Tiefe) mit Wasser gleichförmig und vollständig gesättigt und während ihrer Aufbewahrung an einem zug- und sonnefreien Platze von Zeit zu Zeit auf ihre durch Verdunstung des Wassers bedingte Gewichtsabnahme geprüft. Im Verlaufe von 96 Stunden waren verdunstet:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
A . . .	7,689	6,854	6,545	6,523	7,145	7,191	g
B . . .	6,833	6,068	6,046	5,920	6,037	6,018	„
C . . .	6,81	5,96	5,92	6,16	6,40	6,67	„

Ferner in einer noch kleineren Quantität von nur 10 g des lufttrocknen Bodens:

Stunden	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Wasser
24	1,751	1,734	1,644	1,610	1,588	1,428	1,576
48	3,609	3,731	3,411	3,396	3,264	3,009	3,220

Die Differenz in den sehr verschiedenartigen und andererseits die Übereinstimmung bei den unter sich ziemlich gleichartigen Böden (2 und 4; 3 und 6) tritt hier offenbar nicht scharf genug hervor.

Nur wenn man die natürlichen Verhältnisse möglichst nachahmt, indem man den Boden in hinreichend dicken Schichten im Freien dem wechselnden Einfluß des direkten Sonnenlichtes und des Schattens aussetzt, werden die charakteristischen Eigentümlichkeiten der verschiedenen Bodenarten deutlich bemerkbar. Es ist wünschenswert, daß hierbei immer eine oder zwei schon früher in dieser Richtung untersuchte Bodenarten gleichzeitig mit dem neu zu prüfenden Boden zu dem Versuche benutzt werden, weil man auf solche Weise bessere Anhaltspunkte zur Beurteilung der betreffenden Eigenschaft erhält.

Man benutzt zu derartigen Versuchen die oben beschriebenen Zinkcylinder, in welchen man die sorgfältig eingefüllte Erde von unten her mit Wasser sich vollsaugen läßt, steckt jedes derselben in eine eng anschließende Hülse von dicker Pappe und stellt hierauf die Kästchen mit den verschiedenen Bodenarten neben einander in ein Holzkistchen, welches mit dem Deckel gerade die Höhe der Zinkkästchen hat. Das Holzkistchen wird mit einem Deckel verschlossen, welcher entsprechend dem Durchmesser der Zinkkästchen Ausschnitte hat, so daß, wenn das Ganze vor ein nach Süden ausgehendes Fenster oder auch ganz ins Freie gestellt wird, die direkten Sonnenstrahlen nur auf die Oberfläche der Erden einwirken können.

Alle 24 Stunden (oder nach Umständen nur von 3 zu 3 Tagen) werden die Zinkcylinderchen aus den Hülsen herausgenommen, der Gewichtsverlust ermittelt, und diese Wägungen je nach der Witterung 14 Tage bis 4 Wochen fortgesetzt, auch mehrmals täglich die Temperatur der Luft in der Nähe des Apparates, der Feuchtigkeitszustand derselben, der jeweilige Barometerstand, sowie die Beschaffenheit des Himmels beobachtet. Anfangs wird man bemerken, daß die Verdunstung bei allen mit Wasser völlig ge-

[54]) Die Resultate der ausführlichen Untersuchung dieser 6 Bodenarten findet man in der „Beschreibung der land- und forstwirtschaftl. Akademie Hohenheim". Stuttgart, 1863. S. 131 ff. zusammengestellt.

Digitized by Google

sättigten Bodenarten, auch in der heißen Sonne, eine ziemlich gleiche ist, bald aber wird die Schnelligkeit der Verdunstung bei den thon- und humusreichen Bodenarten weit geringer, als bei den sandigen, überhaupt denjenigen Erden, welche eine große Capillarkraft besitzen und die Feuchtigkeit aus den tieferen Schichten rasch an die Oberfläche steigen lassen. Es tritt ein Punkt ein, wo die Differenzen in der Verdunstung am größten sind, von welchem Punkt an sie wieder abnehmen, bis die verschiedenen Bodenarten unter gleichen äußeren Verhältnissen eine Zeit lang ziemlich gleich viel Feuchtigkeit ausdunsten und von diesem Punkte an abermalige Differenzen sich einstellen, so aber, daß von jetzt an die thon- und humusreichen Böden schneller ausdunsten als die Sandböden, weil die letzteren bereits fast bis auf den lufttrocknen Zustand ausgetrocknet sind, die ersteren aber noch eine beträchtliche Menge Feuchtigkeit enthalten. Da die Menge der Erde und des ursprünglich aufgenommenen Wassers in jedem Cylinderchen bekannt ist, so kann leicht die jedem Zeitpunkte entsprechende Menge des verdunsteten Wassers in Procenten der lufttrocknen Erde oder des ursprünglich vorhandenen Wasserquantums berechnet werden.

Um den beschriebenen Verlauf der Verdunstung noch besser zu verdeutlichen, seien hier die von E. Wolff bei einer derartigen Versuchsreihe mit 6 Bodenarten von sehr verschiedener Zusammensetzung erhaltenen Resultate kurz mitgeteilt. Nr. 1 ist ein schwarzer, humusreicher und kalkhaltiger Lehmsandboden, die übrigen Bodenarten sind sämtlich humusarm, und zwar Nr. 2 und 4 sehr feinkörnig, sandig-lehmig, Nr. 3 und 6 ziemlich thonig, Nr. 5 sehr thonig. Es ist zu bemerken, daß die Erden am Tage bei heißem, hellem Wetter 8 Stunden lang ($^1/_2$8 Uhr morgens bis $^1/_2$4 Uhr nachmittags) von dem direkten Sonnenlichte (August 1862) getroffen wurden, während der übrigen Zeit des Tages aber im Schatten, teils im Freien vor dem Fenster, teils im Zimmer standen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
Lufttrockne Erde .	166,9	181,8	192,5	194,7	207,7	196,8	g
Absorbiertes Wasser	68,71	66,13	60,54	64,31	56,68	59,95	„
do. in Proc. der lufttr. Erde	41,2	36,4	31,4	33,0	27,3	30,6	Proc.
Es verdunsteten von dem							
1. bis 3. Tage .	16,18	19,58	17,97	19,46	15,78	21,52	g
3. bis 6. Tage .	11,66	17,20	10,36	14,63	6,81	11,58	„
6. bis 12. Tage .	9,59	12,52	8,32	11,52	7,24	7,69	„
4. Periode . . .	8,56	8,58	9,31	8,69	8,84	8,01	„
5. Periode . . .	7,26	5,34	8,22	6,30	9,08	7,14	„

Also verdunsteten in den ersten 12 Tagen an Wasser:

37,43	49,24	36,65	45,61	30,01	39,59	g

oder in Procenten des ursprünglich vorhandenen Wassers:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
54,5	74,5	60,5	70,9	52,9	66,0

oder in Procenten der lufttrocknen Erde:

22,4	27,1	19,0	23,4	14,4	20,2

Man wird also die Verdunstung vorzugsweise von dem Punkte an, wo das Charakteristische bei der Verdunstung in den einzelnen Erden deutlich hervortritt, bis zu dem Punkte, wo dasselbe wiederum verschwindet, zu verfolgen haben und zwar,

Digitized by Google

wo möglich, stets im Vergleich mit zwei Normal-Bodenarten, einem recht sandigen und einem thonreichen Boden von mittlerem Humusgehalt.

Eine bedeutend raschere Verdunstung der Feuchtigkeit wird bewirkt, wenn man zu den vergleichenden Versuchen nach W. Wolf[55]) aus feinem Drahtnetz verfertigte Würfel von 6 cm Durchmesser nimmt. Diese werden unter gelindem Aufklopfen nach und nach mit dem lufttrocknen Boden gefüllt, nachdem man vorher den Boden und die inneren Seitenflächen des Drahtnetzwürfels mit entsprechend großen Stücken von Filtrierpapier belegt hat, um das Durchfallen der Feinerde zu verhindern. Hierauf bestimmt man das Gewicht des betreffenden Bodens, stellt die untere Fläche des Würfels etwa 2 cm tief in destilliertes Wasser und läßt auf diese Weise den Boden mit Wasser sich vollsaugen. Der Apparat wird dann frei aufgehängt und unter Beobachtung der Lufttemperatur der Gewichtsverlust nach einer bestimmten Zeit ermittelt.

Aus 6 verschiedenen Bodenarten, welche im vollständig mit Wasser gesättigten Zustande, je nach ihrer Beschaffenheit 47 bis 67 Proc. Wasser enthielten, verdunsteten schon im Verlaufe von 24 Stunden 22,7 bis 31,4 Proc. des gesamten Feuchtigkeitsgehaltes.

Es sei hier noch auf die Arbeit von E. Eser (in Wollny, Forschungen auf d. Geb. der Agrik.-Physik VII. 1884. S. 1) verwiesen.

10. Bestimmung der Filtrationsfähigkeit des Bodens.

Um das Durchsickern des Wassers durch den Boden oder das Wasserdurchlassende Vermögen des Bodens quantitativ zu bestimmen, wird ein viereckiges, ungefähr 25 cm hohes und 3 cm im Quadrat weites Zinkkästchen, welches unten mit einem trichterförmigen Ansatz und engem Abflußrohr versehen ist, zuerst am unteren Ende mit lockerer Baumwolle verschlossen, so daß die Baumwolle durch das Trichterrohr hindurchgeht und noch aus demselben ein wenig hervorragt. Hierauf wird etwas grober Quarzsand auf die Baumwolle geschüttet und damit die trichterförmige Vertiefung des Apparates ausgefüllt; man feuchtet den Sand und die Baumwolle mit Wasser an und wägt den Apparat. Dann füllt man unter gelindem Aufklopfen lufttrockne, feinpulverige Erde hinein, bis die ganze Erdschicht eine Mächtigkeit von etwa 16 cm erreicht hat; der Apparat mit der lufttrocknen Erde wird wieder gewogen, um das Gewicht der eingefüllten Erde zu ermitteln und die letztere sodann durch vorsichtiges und successives Übergießen mit Wasser gesättigt. Nach dem Abtropfen des überschüssigen Wassers bestimmt man durch Wägen des ganzen Apparates die Menge des aufgenommenen Wassers und somit die Wasserkapacität des Bodens, welche man nach dieser Methode fast genau übereinstimmend findet mit derjenigen, die durch Vollsaugen des Bodens mit Wasser (s. 7. a. β S. 54) ermittelt wird.

Man gießt nun vorsichtig, ohne den Boden an der Oberfläche aufzuwühlen, 8 cm hoch Wasser (welche Wassersäule in dem betreffenden Apparat 60

[55]) Preuß. „Landw. Jahrbücher". Bd. II. S. 383. 1873.

Digitized by Google

bis 70 g wiegt) auf die nasse Erde und beobachtet, wie lange Zeit verfließt, bis das Abtropfen ganz aufhört oder auch bis genau 50 cc Wasser durch die Erde hindurchgesickert sind, während welcher Zeit man die obere Öffnung des Zinkkästchens mit einer kleinen Glasplatte bedeckt hält. Das Abtropfen beginnt augenblicklich nach dem Aufgießen des Wassers auf den mit Feuchtigkeit gesättigten Boden und hört sofort auf, sobald die Flüssigkeit an der Oberfläche des Bodens vollständig verschwunden ist. Bei der Wiederholung der Operation wird fast immer mehr Zeit zum Durchsickern des Wassers erfordert, als das erste Mal. Man kann daher den Versuch etwa dreimal wiederholen und aus den erhaltenen Resultaten das Mittel ziehen.

Bei den oben genannten 6 Bodenarten dauerte z. B. das Durchsickern einer 8 cm hohen Wassersäule durch eine 16 cm mächtige Erdschicht nach Stunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1 . . .	23	19	153	22½	100	60½
2 . . .	30	20	193	26	143	77
3 . . .	40	22	218	29	156	89
Mittel	31,0	20,3	188,0	25,8	133,0	75,8

Die zum Versuche benutzten Bodenarten waren überaus feinkörnig und zum Verschlemmen sehr geneigt. Bei mehr grobkörnigen Erden und wenn das jedesmalige Aufgießen des Wassers mit äußerster Vorsicht geschieht, sind die Differenzen bei der Wiederholung des Versuches weniger groß.

11. Bestimmung der Absorptionsfähigkeit des Bodens für Wasserdampf.

Die Fähigkeit des Bodens, aus der umgebenden Luft Feuchtigkeit zu absorbieren, Wasserdämpfe in sich zu verdichten, kann nach 4 verschiedenen Richtungen mit gegenseitig vergleichbaren Resultaten ermittelt werden.

a. Die genau abgewogene Probe (10—20 g) wird in einem flachen, quadratförmigen Zinkkästchen über eine Fläche von 25 qcm gleichförmig ausgebreitet und im Verlaufe von einigen Tagen unter Beobachtung der jedesmaligen Lufttemperatur durch mehrfache Wägungen die etwaigen Gewichtsveränderungen ermittelt, bis das Gewicht bei ziemlich gleicher Temperatur fast genau constant bleibt. Durch Trocknen der Probe bei 100° C. erfährt man sodann, wie viel hygroskopisches oder mechanisch absorbiertes Wasser die Erde im lufttrocknen Zustande bei mittlerer Temperatur zurückzuhalten vermag. Von Interesse wird es auch sein, das Verhalten der lufttrocknen Erde beim Trocknen über Schwefelsäure (unter der Glasglocke), sowie bei mäßig erhöhter Temperatur, unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes oder besser auf die Weise zu ermitteln, daß man die Gewichtsabnahme bei künstlich erhöhter, aber gleichmäßig andauernder Lufttemperatur, z. B. bei 20°, bei 30° und bei 40° C. genau beobachtet.

Zu einem ähnlichen Resultate bei vergleichenden Untersuchungen wird man gelangen, wenn man die abgewogene Bodenprobe in dem Zinkkästchen zunächst bei 100° C. oder über Schwefelsäure austrocknet und dann die Gewichtszunahme beobachtet, welche bei mittlerer Lufttemperatur durch Absorption von Feuchtigkeit aus der umgebenden Luft bedingt ist.

Digitized by Google

Bei ziemlich gleichem Humusgehalt verschiedener Bodenarten steht die Menge des absorbierten und von der lufttrocknen Erde zurückgehaltenen Wassers im nahen Zusammenhange mit der Menge des vorhandenen Thones. Durch Zunahme der Humussubstanz erhöht sich die in Rede stehende Eigenschaft des Bodens beträchtlich, so daß ein humusreicher Sandboden oft ebenso viel und mehr Feuchtigkeit im lufttrocknen Zustande zurückhält, als ein humusarmer Thonboden. Die Mengen der von verschiedenen Bodenarten bei gleicher Lufttemperatur absorbierten oder zurückgehaltenen Feuchtigkeit differieren sehr bedeutend und bewegen sich im allgemeinen in den Grenzen von $^1/_2$ und 7 Proc. des wasserfreien Bodens. Beim Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es einer Zeit von 4 bis 7 Tagen, bis ein constantes Gewicht eintritt, und der stattgefundene Gewichtsverlust ist dann um 0,2 bis 1,5 Proc. geringer, als wenn das Trocknen bei 100° C. vorgenommen wurde.

b. Die lufttrockne Erde vermag in einem mit Wasserdünsten gesättigten Raum bei constanter mittlerer Temperatur noch mehr Feuchtigkeit aufzunehmen. Um hierüber Auskunft zu erhalten, wird dieselbe völlig lufttrockne Probe von (a) in dem flachen Zinkkästchen über ein Gefäß gestellt, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist und das Ganze mittelst einer Glasglocke luftdicht abgeschlossen. Man bestimmt alsdann drei- bis viermal nach jedesmal 24 Stunden die Gewichtszunahme der Bodenprobe. Gleichzeitig muß man unter dieselbe Glasglocke auch ein leeres Zinkkästchen von genau gleicher Größe stellen und beobachten, ob und wie viel dieses an Gewicht zunimmt. Auch durch Hinstellen in einem feuchten Kellerraum bei einer Temperatur von etwa 15° C. läßt sich die in ähnlicher Weise stattfindende Gewichtszunahme des Bodens ermitteln.

Sandige und lehmige Bodenarten sättigen sich auf diese Weise schon im Verlaufe der ersten 24 Stunden fast vollständig mit Feuchtigkeit und bleiben dann im Gewicht unverändert oder nehmen nur überaus langsam noch weiter an Gewicht zu, wenn nicht vielleicht ungewöhnlich große Mengen von leicht löslichen und zerfließlichen Salzen zugegen sind, wodurch überhaupt die Eigenschaft des Bodens, Feuchtigkeit aus der Luft zu absorbieren, sehr wesentlich verändert und erhöht wird. Sehr thonige aber und auch humusreiche Bodenarten müssen, selbst in der kleinen, zu diesem Versuche zu verwendenden Probe von etwa 10 g, wenigstens 3—4 Tage unter der Glasglocke stehen, bis sie mit Feuchtigkeit ziemlich gesättigt sind. Natürlich ist stets auch die Temperatur der mit Wasserdünsten beladenen Luft im Apparate zu beobachten und zu notieren. Die Menge der von den völlig lufttrocknen Bodenarten absorbierten Feuchtigkeit ist wiederum hauptsächlich durch deren Thon- und Humusgehalt bedingt, jedoch sind die Schwankungen bei verschiedenen Bodenarten im allgemeinen nicht so beträchtlich, wie bezüglich der von der lufttrocknen Erde unter gewöhnlichen Verhältnissen zurückgehaltenen Feuchtigkeit; sie bewegen sich meistens nur zwischen 0,2 und 2,5 Proc. des wasserfreien Bodens.

c. Dieselben Zinkkästchen und dieselben Bodenproben, wie in (a) und (b), kann man auch benutzen zu Beobachtungen über die Absorption von Feuchtigkeit, wenn man den Boden über Nacht im Freien dem Einfluß eines mehr oder weniger starken Taufalles aussetzt. Man hat hierbei möglichst sorgfältige Notizen zu sammeln über die Stärke des Taufalles, die Lufttemperatur und über die Klarheit oder teilweise Bedeckung, überhaupt den Zustand des Himmels. Auch hat man das Verhalten des Bodens zu beobachten, indem man die Kästchen mit gleichen Gewichtsmengen der Erde und unter sonst ganz gleichen Verhältnissen teils auf eine freie, vegetations-

Digitized by Google

leere, dem frisch bestellten Acker ähnliche Fläche, teils aber auf einen mit dichter Grasnarbe überzogenen Platz stellt.

d. Endlich ist noch darauf aufmerksam zu machen, daß die Beobachtungen in (b) und (c) hauptsächlich dann ein praktisches Interesse gewinnen, wenn man dieselben nicht allein mit ganz kleinen und im Zustande der größten Auflockerung befindlichen Bodenproben anstellt, sondern die Versuche gleichzeitig ausdehnt auf das Verhalten mehr oder weniger mächtiger Schichten des Bodens im mit Wasserdämpfen gesättigten Raume oder im Freien während der Nacht unter dem Einfluß der atmosphärischen Abkühlung und der Tauniederschläge. Zu diesem Zweck kann man Zinkkästchen von gleichem Durchmesser und gleicher Flächenausdehnung wie in (a), aber von größerer Tiefe benutzen, so daß die Bodenschicht eine Dicke erhält, in verschiedenen Kästchen von etwa $^1/_2$—$1^1/_2$ bis 3 und 6 cm. Der Boden muß überall im völlig lufttrocknen und in einem gleichförmig feinerdigen Zustande zugegen sein; es wird genau ermittelt, teils wie viel Feuchtigkeit von den verschieden dicken Bodenschichten innerhalb einer bestimmten Zeit aufgenommen wird, teils wie tief die Feuchtigkeit in dem gleichen Zeitraum in den Boden eindringt, theils endlich, wie lange Zeit erforderlich ist (bei Beobachtungen in dem mit Wasserdünsten gesättigten Raum), um die verschieden dicken Bodenschichten mit der unter den vorhandenen Verhältnissen zu absorbierenden Feuchtigkeit ziemlich vollständig zu sättigen.

Bemerkt sei hier, daß E. Heiden aus seinen Versuchen (Denkschrift zur Feier des 25jährigen Bestehens der agrikulturchemischen Versuchs-Station Pommritz. Hannover 1883. S. 164) zu dem Resultat gelangt, daß das Condensationsvermögen der Ackererden für Wassergas fast gleich null ist. Über den benutzten Apparat siehe dort oder auch in Wollny's Forschungen ꝛc. VII. 1884. S. 324.

12. Bestimmung der Absorptionsfähigkeit des Bodens für Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

Nach W. Wolf[56]) verschließt man 50—100 g des lufttrocknen Bodens in Gläser von genau bekanntem Luftinhalt (etwa 500 cc) luftdicht unter Hinzufügung von so viel cc destilliertem Wasser, daß der zu untersuchende Boden einen Feuchtigkeitsgehalt von 20 % besitzt.

Nach etwa 8—14 Tagen wird die Luft auf O, N und CO_2 untersucht und man erfährt so, wie viel Sauerstoff verschwunden und wie viel Kohlensäure gebildet ist; der Stickstoff der Luft verändert sein Volumen fast gar nicht.

Handelt es sich bloß um Bestimmung des Absorptions-Coëfficienten des Bodens für Sauerstoffgas, so durchfeuchtet man etwa 25 g Boden nach Fr. Schulze mit ziemlich conc. Kalilauge in einem Gläschen, verbindet letzteres luftdicht mit einem Azotometer, in welchem ein bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft mit Quecksilber abgesperrt ist und schüttelt während

[56]) Landw. Jahrbücher 1873. S. 407.

Digitized by Google

des Versuches wiederholt um. Die Verminderung des im ganzen Apparat enthaltenen Luftvolumens (nach 1—4 Tagen) ergiebt die Menge des absorbierten Sauerstoffs.

Es sei hier auf eine Arbeit von G. Ammon „Untersuchungen über das Condensationsvermögen der Bodenconstituenten für Gase" (Wollny's Forschungen 2c. 1879. Bd. II. S. 1) verwiesen.

13. Bestimmung der Durchlüftigkeit des Bodens[57]).

a. Versuche im Laboratorium.

Zu diesem Zwecke sei hier der von G. Ammon[58]) benutzte, auch ohne Zeichnung verständliche Apparat beschrieben:

In 2 Gasometern wird Luft comprimiert, für gewöhnlich durch das überstehende Wasser, wenn stärkerer Druck notwendig ist, durch eine Wassersäule, die sich in einer an das Einflußrohr angeschraubten Trichterröhre befindet. Die Röhren, durch welche die Luft aus dem Gasometer tritt, jede durch einen Hahn verschließbar, werden durch eine Glasröhre verkuppelt, welcher in der Mitte rechtwinklig eine zur Ableitung der Luft bestimmte Glasröhre angesetzt ist. Die Verwendung zweier Gasometer macht es möglich, den Versuch in beliebiger Dauer ununterbrochen fortzusetzen; während nämlich der eine in Thätigkeit ist, wird das Füllungswasser des anderen abgelassen. Die Ableitungsröhre steht mit einer Gasuhr, die bis auf $^1/_{100}$ l genau die durchgehenden Luftvolumina angiebt, in Verbindung; die Hähne am Zu- und Ableitungsrohre der Gasuhr gestatten die Regulierung des Druckes in sehr vollkommener Weise. Aus der Gasuhr gelangt die Luft in eine mit Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre, von hier aus in die Trockenflasche, die unten mit conc. Schwefelsäure, in ihrem oberen Teile mit durch Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen gefüllt ist und aus dieser in den Kühl- bzw. Wärmeapparat, in welchem die Luft durch ein von Wasser von constanter Temperatur umgebenes, 8 m langes Schlangenrohr geleitet wird. Aus letzterem wird die Luft in die eigentliche Versuchsröhre geleitet.

Diese besteht aus einer 1,25 m langen, 0,05 m im Durchmesser weiten, aus Zinkblech angefertigten, aufrechtstehenden Röhre, welche ca. 6 cm von ihrem oberen Ende entfernt, ein horizontalstehendes Ansatzröhrchen zur Aufnahme eines mit Wasser gefüllten Manometers trägt. Das oben und unten offene Ende der Röhre wird durch Gummistöpsel geschlossen, welche durchbohrt und mit Glasröhren zum Zu- und Ableiten der Luft versehen sind. Im Innern der Röhre befinden sich 2, an der innern Wand derselben stark festzuklemmende, verschiebbare, aus feinstem

[57]) Es sei hier auf folgende Arbeiten verwiesen:
J. Renk, Wollny, Forschungen a. d. Geb. d. Agrik.-Phys. II. 1879. S. 339.
G. Ammon, „ „ „ „ „ „ „ „ III. 1880. S. 218.
H. Fleck, „ „ „ „ „ „ „ „ III. 1880. S. 245.
R. Heinrich, „ „ „ „ „ „ „ „ VI. 1883. S. 266.
„ „ „ „ „ „ „ „ „ IX. 1886. S. 271.
D. v. Welitschowsky, „ „ „ „ „ „ „ „ X. 1888. S. 202.

[58]) Wollny, Forschungen a. d. Geb. d. Agrik.-Phys. III. 1880. S. 218.

Digitized by Google

Messingdraht geflochtene Siebe, zwischen welchen das Versuchsmaterial eingeschlossen wird, derart, daß eine Verschiebung desselben nicht möglich ist. Die Versuchsröhre ist mit einem 18 cm weiten, und 1 m langen, unten geschlossenen Zinkcylinder umgeben, der in gleichen Abständen mit 3 schief nach oben gehenden Ansatzröhren versehen ist, die zur Aufnahme von Thermometern bestimmt sind. Der Zwischenraum zwischen der Versuchsröhre und dem Cylinder wird mit Wasser ausgefüllt, dessen Temperatur durch Zu- und Abfluß warmen und kalten Wassers auf constanter Höhe erhalten wird.

Das Füllungsverfahren, die Druckstärke und die Höhe der Luft- und Bodentemperatur muß bei jedem Versuch beobachtet und bei vergleichenden Versuchen in gleicher Weise innegehalten werden.

b. Versuch auf freiem Felde.

Da es bei der Prüfung der physikalischen Eigenschaften eines Bodens darauf ankommt, dieselbe möglichst in seiner natürlichen Lage vorzunehmen, so hat R. Heinrich[59]) folgendes Verfahren vorgeschlagen:

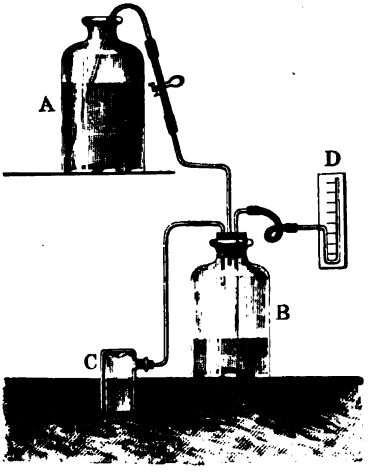


Fig. 10. Apparat zur Bestimmung der Durchlüftbarkeit des Bodens nach R. Heinrich.

Der Blechkasten (C), vermittelst dessen die Luft durch den (durchfeuchteten) Boden geleitet wird, ist aus starkem Eisenblech angefertigt; er hat eine untere Öffnung von 10 cm im Quadrat und eine Höhe von ca. 20 cm. In einer Höhe von genau 10 cm ist außen ein 5 cm breites Eisenblech im rechten Winkel angelötet, so daß der Kasten genau nur 10 cm tief in den Boden eingedrückt werden kann. Er umschließt sonach, in den Boden eingedrückt, einen Erdwürfel von $10 \times 10 \times 10 = 1000$ ccm. — Der noch über der Erde befindliche Teil des Kastens bildet eine Art Windkessel; er steht durch offene Röhren in Verbindung mit einer Flasche (B), welche ungefähr 10 l faßt und aus welcher durch einfließendes Wasser die Luft nach dem Blechkasten hinüber und dort bei entsprechendem Druck durch das Erdreich gepreßt wird. Der Zufluß des Wassers erfolgt durch einfache Hebervorrichtung; der Druck wird erzielt durch Erhöhung des betreffenden Wasserreservoirs (A). Mit der unteren

[59]) Heinrich, Beurteilung der Ackerkrume. Wismar 1882. 222.

Digitized by Google

Flasche steht ein Wasser- bzw. Quecksilbermanometer (D) in Verbindung; dasselbe dient zur Messung des Luftdruckes. Die Röhrenverbindung besteht aus Glas- und starkwandigen Kautschukröhren.

Zur Ermittelung des Druckes, welcher erforderlich ist, um die Luft durch die Bodenarten zu pressen, ist es nötig, bei der schrittweisen Verstärkung des Druckes je 1—2 Minuten zu warten und an dem Manometer zu prüfen, ob ein Durchgang von Luft in dieser Zeit erfolgte. Zu diesem Zweck wird der zufließende Wasserstrahl der Hebervorrichtung an dem Kautschukschlauch durch einen Quetschhahn unterbrochen.

Der Blechkasten läßt sich nur in durchfeuchtete Erde einsenken, der gefundene Druck bezieht sich daher immer nur auf feuchten Boden.

Nachdem dann später R. Heinrich noch mehrere Verfahren diesbezüglich geprüft hat, empfiehlt er[60]) folgende Methode:

Man prüft die Durchlüftbarkeit gleichzeitig mit den Wasserkapacitätsbestimmungen. Bevor die Ackerkrume in der früher (S. 58) beschriebenen Weise in den Blechcylinder durch das Sieb eingebracht wird, stellt man eine aus Messing gegossene Art Trichterröhre mit der mundstückartigen Erweiterung auf den Boden (Untergrund) auf und befestigt sie in einem Tubus, der in der Mitte des aufzusetzenden Siebes angebracht ist, vermittelst eines Korkes (die Metalltrichterröhre hat eine runde Öffnung von 1 cm Durchmesser). Erst dann wird der Boden in das Gefäß eingeschwemmt. Bevor nun die Bodenproben zur Wasserbestimmung entnommen werden, wird die Durchlüftbarkeit bestimmt und das Metalltrichterrohr mit einem luftdicht geschlossenen Meßcylinder vermittelst Kautschukschläuche und Glasröhren in Verbindung gebracht, in welchen durch Hebervorrichtung ein durch Schraubenquetschhahn regulierbarer Wasserstrahl einfließt. Für das in den Meßcylinder einfließende Wasser muß (bei gleichbleibendem Druck) ein gleiches Volumen Luft durch den betreffenden Boden dringen. Der Druck, welcher erforderlich ist, um den Widerstand des durchfeuchteten Bodens zu überwinden, wird an einem gleichzeitig mit dem Meßcylinder in Verbindung stehenden Wassermanometer gemessen.

Durch diese Vorrichtung ist man in den Stand gesetzt, nicht bloß den erforderlichen Überdruck, sondern auch die Zeit zu bestimmen, in welcher ein gewisses Quantum Luft durch den Boden bei einem bestimmten Druck getrieben werden kann.

Die gewöhnlichen Kulturböden zeigen eine leichte Durchlüftbarkeit bereits bei 2 cm Wasserdruck; sie lassen mindestens 40—60 ccm Luft in einer Minute unter den beschriebenen Vorrichtungen hindurchgehen. Böden, welche unter diesen Verhältnissen bei 20 cm Druck nicht oder schwer (z. B. bloß 40—50 Tropfen Wasser Zufluß pro Minute zeigen) durchlüftbar sind, taugen nicht mehr zu Ackerland.

14. Bestimmung der Wärmeabsorption des Bodens.

a. Ein würfelförmiges Zinkkästchen, etwa 6 cm im Durchmesser, wird mit der möglichst feinpulverigen lufttrockenen Erde angefüllt, dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes bei einer recht hohen, genau zu bezeichnenden Lufttemperatur (25—35° C. in der Sonne) einige Stunden lang ausgesetzt und beobachtet, wie hoch die Temperatur an der Oberfläche, in der obersten, 1 cm dicken Schicht der betreffenden Erde sich erhebt. Die Zinkkästchen werden hierbei passend mit Hülsen von dicker Pappe umkleidet und in ein Holzkästchen gestellt, damit die Sonnenwärme nur von oben her auf den Boden einwirkt.

---

[60]) Wollny, Forschungen a. d. Geb. d. Agrik.-Physik IX. 1886. S. 273.

Digitized by Google

Will man untersuchen, bis zu welcher Tiefe und in welchem Grade die an der Oberfläche absorbierte Sonnenwärme in die Erde eindringt, so sind hierzu etwas größere Quantitäten Boden und besonders entsprechend tiefere Gefäße erforderlich. Auch kann es von Interesse sein, das Verhalten des Bodens gegen die Sonnenwärme zu beobachten, wenn derselbe in einem mehr oder weniger feuchten Zustande sich befindet, nämlich 5 oder 10 oder 20% Wasser enthält außer der schon in der lufttrockenen Erde enthaltenen Menge.

b. Ein anderes Verfahren besteht einfach darin, daß man eine kleine Menge des lufttrocknen Bodens, etwa 50 g in einem Glaskölbchen eine Zeitlang dem heißen Sonnenlichte aussetzt und dann ermittelt, wie hoch die Temperatur der Erde steigt.

Gleichzeitig wird man hierbei auch den Gewichtsverlust bestimmen, welchen der lufttrockne Boden in einer Quantität von 50 g innerhalb einer gewissen Zeit, in $^1/_2$, 1, 2 ꝛc. Stunden, erleidet und wie rasch die verdunstete Feuchtigkeit an einem sonnenfreien Orte und aus reiner mittelfeuchter Luft wieder aufgenommen wird.

15. Bestimmung des Wärmeleitungsvermögen des Bodens.

Man kann dasselbe teils unter dem Einfluß der direkten Sonnenstrahlen, teils in der Weise ermitteln, daß man das obige würfelförmige Zinkkästchen oder auch möglichst kugelförmige, aus dünnem Glase bestehende Literkolben mit lufttrockner Erde unter Aufstoßen auf einer weichen Unterlage anfüllt, indem man gleichzeitig in den Mittelpunkt des Gefäßes die Kugel eines Quecksilberthermometers bringt. Man stellt sodann in einen erwärmten Raum und ermittelt, wie lange Zeit vergeht, bis die Erde im Mittelpunkt des Gefäßes eine bestimmte Temperatur, z. B. 70 oder 80° C. angenommen hat.

Beobachtungen über die Fähigkeit des Bodens, die aufgenommene Wärme mehr oder weniger lange zurückzuhalten, lassen sich leicht mit den unter 14 und 15 angedeuteten Versuchen verbinden. Man braucht nur zu ermitteln, wie viel Zeit erforderlich ist, um die in obigen Gefäßen enthaltene und bis auf 70 oder 80° C. erwärmte Erde an der Luft abzukühlen, bis also die Erde in dem Mittelpunkte des Gefäßes gleiche Temperatur mit der umgebenden Luft zeigt oder auch bis auf genau 20 oder 25° C. erkaltet ist.

Es sei hier noch besonders auf die Arbeit von Fr. Wagner[61]), sowie den dort S. 7 erwähnten Apparat verwiesen.

16. Bestimmung der Kohäsion und Adhäsion des Bodens.

Die Festigkeit oder Konsistenz des Bodens im trocknen Zustande, sowie die Zähigkeit und das Anhaften des nassen Bodens an Holz und Eisen, sind bekanntlich sehr wichtige Eigenschaften, nach deren Gestaltung zunächst der Landwirt schwere und leichte (d. h. mit Ackerwerkzeugen schwer und leicht zu bearbeitende) Bodenarten unterscheidet. Leider können

[61]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik VI. 1883. S. 1.

Digitized by Google

diese Eigenschaften bis jetzt kaum annähernd genau mit kleineren Quantitäten des Bodens ermittelt und in bestimmten Zahlen ausgedrückt werden.

a. Um die Festigkeit und Konsistenz des Bodens im lufttrocknen Zustande zu bestimmen, knetet man die Erde mit Wasser zusammen und formt mittelst einer Schablone parallelepipedische Stücke von 5 cm Länge und 1 cm Breite und Dicke oder nach Haberland[62]) mittelst einer 10 cm langen Glasröhre Erdcylinder, deren Durchmesser im Lichten 2 cm beträgt; diese Stücke oder Cylinder läßt man an der Luft austrocknen und untersucht, bei welchem Druck durch Auflegung von Gewichten sie von einem stumpfen Messer oder eisernen Keile durchschnitten werden. Man bedient sich hierbei eines passend, nach Art einer einarmigen Wage konstruierten Apparates.

Der Versuch muß sehr oft wiederholt werden, um daraus ein einigermaßen richtiges Mittel zu finden. Dieselben oder ähnlich geformte Stücke des Bodens benutzt man auch, um durch Messung zu ermitteln, in welchem Grade der Boden bei dem Austrocknen sein Volum vermindert.

b. Eine andere Methode zur Bestimmung der Kohärenz des Bodens in feuchtem Zustande rührt von R. Heinrich[63]) her.

Der Boden wird mit soviel Wasser gleichmäßig durchfeuchtet, daß der Wassergehalt gerade 50% der höchsten Wasserkapacität des Laboratoriumsversuches enthält. Darauf wird die Erde zwischen 2 Eisenbleche von 1 qdcm Größe gepreßt, deren eine Seite in der Mitte mit einem Haken versehen ist. Die zwischen den Blechen befindliche Bodenschicht soll 5—10 cm betragen. Die herausgequetschte Erde wird mit einem Messer scharf abgestrichen. Man hängt nun die obere Platte an einem Faden auf und befestigt an der unteren ein kleines Körbchen, in welches man solange in kleinen Portionen Sand einträgt, bis die Erdsäule zerreißt. Darauf wird die abgerissene Platte mit dem Körbchen und der anhaftenden Erde gewogen. Ihr Gewicht entspricht der Kraft, welche nötig war, um den Zusammenhalt einer Erdschicht von 1 dcm Querschnitt aufzuheben.

Diese Methode ist natürlich nur bei solchen Bodenarten anzuwenden, bei denen die Adhäsion an die Eisenplatte größer ist, als die Kohärenz des Bodens.

c. Um das Anhaften der feuchten Bodenarten an Holz und Eisen zu bestimmen, wird nach R. Heinrich (l. c.) die zu untersuchende Probe mit 50% Wasser ihrer höchsten Wasserkapacität angefeuchtet und in ein größeres Gefäß gebracht, in welchem man die Oberfläche des Bodens möglichst einebnet. Alsdann wird eine Platte von Eisenblech oder Buchenholz von 1 qdcm Querschnitt fest aufgedrückt, so daß eine vollständige Berührung des Bodens mit dem Metall oder Holz stattfindet. An dem in der Mitte der anderen Seite der Platte angebrachten Haken wird ein Bindfaden befestigt, der über eine Rolle geleitet wird und an welchem man ein

---

[62]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik I. 1878. S. 148ff.

[63]) Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume in Beziehung auf landwirtsch. Pflanzenproduktion. Wismar 1882.

Digitized by Google

Will man untersuchen, bis zu welcher Tiefe und in welchem Grade die an der Oberfläche absorbierte Sonnenwärme in die Erde eindringt, so sind hierzu etwas größere Quantitäten Boden und besonders entsprechend tiefere Gefäße erforderlich. Auch kann es von Interesse sein, das Verhalten des Bodens gegen die Sonnenwärme zu beobachten, wenn derselbe in einem mehr oder weniger feuchten Zustande sich befindet, nämlich 5 oder 10 oder 20% Wasser enthält außer der schon in der lufttrockenen Erde enthaltenen Menge.

b. Ein anderes Verfahren besteht einfach darin, daß man eine kleine Menge des lufttrocknen Bodens, etwa 50 g in einem Glaskölbchen eine Zeitlang dem heißen Sonnenlichte aussetzt und dann ermittelt, wie hoch die Temperatur der Erde steigt.

Gleichzeitig wird man hierbei auch den Gewichtsverlust bestimmen, welchen der lufttrockne Boden in einer Quantität von 50 g innerhalb einer gewissen Zeit, in ½, 1, 2 ꝛc. Stunden, erleidet und wie rasch die verdunstete Feuchtigkeit an einem sonnenfreien Orte und aus reiner mittelfeuchter Luft wieder aufgenommen wird.

15. Bestimmung des Wärmeleitungsvermögen des Bodens.

Man kann dasselbe teils unter dem Einfluß der direkten Sonnenstrahlen, teils in der Weise ermitteln, daß man das obige würfelförmige Zinkkästchen oder auch möglichst kugelförmige, aus dünnem Glase bestehende Literkolben mit lufttrockner Erde unter Aufstoßen auf einer weichen Unterlage anfüllt, indem man gleichzeitig in den Mittelpunkt des Gefäßes die Kugel eines Quecksilberthermometers bringt. Man stellt sodann in einen erwärmten Raum und ermittelt, wie lange Zeit vergeht, bis die Erde im Mittelpunkt des Gefäßes eine bestimmte Temperatur, z. B. 70 oder 80° C. angenommen hat.

Beobachtungen über die Fähigkeit des Bodens, die aufgenommene Wärme mehr oder weniger lange zurückzuhalten, lassen sich leicht mit den unter 14 und 15 angedeuteten Versuchen verbinden. Man braucht nur zu ermitteln, wie viel Zeit erforderlich ist, um die in obigen Gefäßen enthaltene und bis auf 70 oder 80° C. erwärmte Erde an der Luft abzukühlen, bis also die Erde in dem Mittelpunkte des Gefäßes gleiche Temperatur mit der umgebenden Luft zeigt oder auch bis auf genau 20 oder 25° C. erkaltet ist.

Es sei hier noch besonders auf die Arbeit von Fr. Wagner[61]), sowie den dort S. 7 erwähnten Apparat verwiesen.

16. Bestimmung der Kohäsion und Adhäsion des Bodens.

Die Festigkeit oder Konsistenz des Bodens im trocknen Zustande, sowie die Zähigkeit und das Anhaften des nassen Bodens an Holz und Eisen, sind bekanntlich sehr wichtige Eigenschaften, nach deren Gestaltung zunächst der Landwirt schwere und leichte (d. h. mit Ackerwerkzeugen schwer und leicht zu bearbeitende) Bodenarten unterscheidet. Leider können

[61]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik VI. 1883. S. 1.

Digitized by Google

diese Eigenschaften bis jetzt kaum annähernd genau mit kleineren Quantitäten des Bodens ermittelt und in bestimmten Zahlen ausgedrückt werden.

a. Um die Festigkeit und Konsistenz des Bodens im lufttrocknen Zustande zu bestimmen, knetet man die Erde mit Wasser zusammen und formt mittelst einer Schablone parallelepipedische Stücke von 5 cm Länge und 1 cm Breite und Dicke oder nach Haberland[62]) mittelst einer 10 cm langen Glasröhre Erdcylinder, deren Durchmesser im Lichten 2 cm beträgt; diese Stücke oder Cylinder läßt man an der Luft austrocknen und untersucht, bei welchem Druck durch Auflegung von Gewichten sie von einem stumpfen Messer oder eisernen Keile durchschnitten werden. Man bedient sich hierbei eines passend, nach Art einer einarmigen Wage konstruierten Apparates.

Der Versuch muß sehr oft wiederholt werden, um daraus ein einigermaßen richtiges Mittel zu finden. Dieselben oder ähnlich geformte Stücke des Bodens benutzt man auch, um durch Messung zu ermitteln, in welchem Grade der Boden bei dem Austrocknen sein Volum vermindert.

b. Eine andere Methode zur Bestimmung der Kohärenz des Bodens in feuchtem Zustande rührt von R. Heinrich[63]) her.

Der Boden wird mit soviel Wasser gleichmäßig durchfeuchtet, daß der Wassergehalt gerade 50% der höchsten Wasserkapacität des Laboratoriumsversuches enthält. Darauf wird die Erde zwischen 2 Eisenbleche von 1 qdcm Größe gepreßt, deren eine Seite in der Mitte mit einem Haken versehen ist. Die zwischen den Blechen befindliche Bodenschicht soll 5—10 cm betragen. Die herausgequetschte Erde wird mit einem Messer scharf abgestrichen. Man hängt nun die obere Platte an einem Faden auf und befestigt an der unteren ein kleines Körbchen, in welches man solange in kleinen Portionen Sand einträgt, bis die Erdsäule zerreißt. Darauf wird die abgerissene Platte mit dem Körbchen und der anhaftenden Erde gewogen. Ihr Gewicht entspricht der Kraft, welche nötig war, um den Zusammenhalt einer Erdschicht von 1 dcm Querschnitt aufzuheben.

Diese Methode ist natürlich nur bei solchen Bodenarten anzuwenden, bei denen die Adhäsion an die Eisenplatte größer ist, als die Kohärenz des Bodens.

c. Um das Anhaften der feuchten Bodenarten an Holz und Eisen zu bestimmen, wird nach R. Heinrich (l. c.) die zu untersuchende Probe mit 50% Wasser ihrer höchsten Wasserkapacität angefeuchtet und in ein größeres Gefäß gebracht, in welchem man die Oberfläche des Bodens möglichst einebnet. Alsdann wird eine Platte von Eisenblech oder Buchenholz von 1 qdcm Querschnitt fest aufgedrückt, so daß eine vollständige Berührung des Bodens mit dem Metall oder Holz stattfindet. An dem in der Mitte der anderen Seite der Platte angebrachten Haken wird ein Bindfaden befestigt, der über eine Rolle geleitet wird und an welchem man ein

---

[62]) Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikultur-Physik I. 1878. S. 148 ff.

[63]) Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume in Beziehung auf landwirtsch. Pflanzenproduktion. Wismar 1882.

Digitized by Google

Körbchen anhängt. Letzteres wird solange mit Sand belastet, bis die Platte vom Boden abreißt. Die zur Ueberwindung der Adhäsion erforderliche Kraft entspricht dem Gewichte des Körbchens mit dem Teile des Bindfadens, welcher bis zum Scheitelpunkte der Rolle reicht, abzüglich des Gewichtes der abgerissenen Platte und dem anderen Ende des Bindfadens.

VII. Zusammenstellung der Resultate der Boden-Untersuchung.

Die Berechnungsweise der Analysen-Resultate ist vorstehend S. 36 schon hinreichend auseinandergesetzt; ebenso ist S. 19 das Schema mitgeteilt, wie Knop nach seinem Verfahren der Boden-Analyse die Resultate zusammenstellt.

Es erübrigt hier, zur Erläuterung die Zusammenstellung einer ausführlichen Boden-Analyse nach Behandlung mit verschiedenen Säuren zu geben, wie wir sie z. B. für einen sandigen Lehmboden ausgeführt haben.

	Obergrund %		Untergrund %	
I. Mechanische Analyse[64]).				
Mineralkörner über 0,10 mm	2,45		5,75	
„ von 0,05—0,10 mm	28,35		26,63	
„ „ 0,01—0,05 „	36,32		37,30	
Mineralfeinerde bis zu 0,01 mm	32,88		30,32	
II. Chemische Zusammensetzung:				
Hygroskopisches Wasser	2,19		1,74	
Auf wasserfreien Boden berechnet:				
Chemisch gebundenes Wasser	2,421		1,765	
Humus	1,945		0,319	
Stickstoff	0,196		—	
Ammoniak	0,0094		—	
Salpetersäure	0,0038		—	
Chlor	0,0072		0,0045	
Gesamt-Glühverlust		4,366		2,084
A. In Salzsäure lösliche Bestandteile:				
Kieselsäure	0,21		0,13	
Phosphorsäure	0,134		0,041	
Schwefelsäure	0,051		0,027	
Eisenoxydul	0,199		0,094	
Eisenoxyd	2,975		2,696	
Thonerde	0,954		0,897	
Kalk	0,574		0,792	
oder kohlensaures Calcium	1,025		1,413	
Magnesia	0,207		0,187	
oder kohlensaures Magnesium	0,434		0,393	
Kali	0,123		0,098	
Natron	0,051		0,038	
Summe		6,156		5,827

[64]) Nach der Schöne'schen Methode ausgeführt.

Digitized by Google

	Obergrund %		Untergrund %	
B. Durch Schwefelsäure aufgeschlossen:				
Kieselsäure	10,856		9,444	
Thonerde (+ Eisenoxyd)	4,855		4,554	
Kalk	0,214		0,201	
Magnesia	0,220		0,221	
Kali	0,377		0,457	
Natron	0,262		0,571	
Summe (als Thon)		16,784		15,448
C. Durch Flußsäure aufgeschlossen:				
Thonerde	1,666		0,829	
Kalk	0,097		0,179	
Kali	0,415		0,439	
Natron	0,282		0,349	
Daraus berechnet sich:				
Kaliumfeldspat		2,457		2,599
Natriumfeldspat		2,385		2,952
Quarzsand		67,852		71,090
Summe		100,000		100,000
III. Wasser-Kapacität	31,36		26,97	
IV. Absorptions-Coëfficient nach Knop	45,02		43,05	

VIII. Anhaltepunkte für die Beurteilung der Güte eines Bodens nach den Resultaten der Analyse.

Für die Beurteilung der Güte eines Bodens kann nie der eine oder andere Bestandteil, das eine oder andere Verhalten allein maßgebend sein; weder der Gehalt an Nährstoffen in der günstigsten Löslichkeitsform, noch einzelne günstige physikalische Eigenschaften bedingen die Güte eines Bodens; es kommen für den Boden als Wohnstätte der Pflanzenwurzeln eine Anzahl von Factoren in Betracht, welche uns noch vielfach ganz unbekannt sind, oder für deren günstigste und ungünstigste Grenze wir noch keine festen Anhaltepunkte besitzen. Auch kann das eine günstige Verhalten durch ein anderes ungünstiges herabgemindert werden. Dann auch entscheiden die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Bodens an sich selbst allein nicht; es sind auch in hervorragender Weise die Untergrundverhältnisse, besonders die Grundwasserverhältnisse mit zu berücksichtigen. Ein Boden, welcher sich in chemischer und physikalischer Hinsicht sehr günstig verhält, kann doch vielleicht für landwirtschaftliche Kulturzwecke nicht den Erwartungen entsprechen, weil z. B. die Grundwasserverhältnisse ungünstig sind, weil er an stauender Nässe leidet 2c.

In wie weit einige spezifische Bestandteile einen an sich guten Boden unfruchtbar machen können, ist schon vorstehend auseinandergesetzt; so wird ein Boden bei einem höheren Gehalt an Chloriden, z. B. bei 0,1—0,25% Kochsalz, bei einem gewissen Gehalt an Schwefeleisen, Eisen- und Zinkvitriol unfruchtbar; auch leicht lösliche Magnesiumsalze, ja selbst Magnesiumcarbonat sind schädlich, wenn dessen Menge diejenige des gleichzeitig vorhandenen

Digitized by Google

Calciumcarbonats überwiegt, während bei größerem Gehalt des Bodens an letzterem auch der Gehalt an ersterem bedeutend gesteigert werden kann.

Die meist große Unfruchtbarkeit der Serpentinböden muß wohl auch auf den schädlichen Einfluß der leicht zersetzbaren und wasserhaltigen Silikate des Magnesiums zurückgeführt werden, besonders wenn der Boden sehr arm an Kalk ist.

Manchmal finden sich Böden, welche bei großer Feinheit des Korns, beträchtlicher Tiefe und anscheinend günstiger physikalischer Beschaffenheit dennoch trotz kräftiger Düngung sehr geringe Ernteerträge liefern. Das ist z. B. der Fall bei einem Boden, welcher fast ausschließlich aus feinem Quarzsand und feinpulverigem Humus unter reichlich beigemengten kleinen Muschelschalen oder kohlensaurem Calcium besteht. Ein ähnliches Verhalten der Unfruchtbarkeit zeigt sich bei dem sog. Moorkalk, einer überaus lockeren und feinkörnigen Masse, welcher fast ausschließlich aus kohlensaurem Calcium oder aus einem Gemenge desselben mit feinem Quarzsande gebildet ist.

Solche und andere Verhältnisse sind daher in erster Linie mit zu berücksichtigen, um in der Beurteilung der Güte eines Bodens nicht fehl zu gehen. Geschieht dieses und wird ein Boden, wie vorstehend beschrieben ist, nach den verschiedensten Richtungen geprüft, wird derselbe also nicht allein auf chemische Zusammensetzung, sondern auch auf mechanische Beschaffenheit und die wichtigsten physikalischen Eigenschaften untersucht, so kann die Analyse des Bodens, so lückenhaft sie auch noch in mancher Hinsicht sein mag, doch vielfach recht wichtige Anhaltepunkte einerseits für die Bonitierung, andererseits für die größere oder geringere Fruchtbarkeit bzw. für die anzuwendende Düngung und Bearbeitung geben.

So fand neuerdings G. Thoms[65]) durch Untersuchung einer Anzahl Böden vom rechten und linken Memelufer, daß die Qualität d. h. Fruchtbarkeit derselben in mehr oder weniger ausgesprochenen Beziehungen zum Mischungsverhältnis von Sand und Thon — die Böden sind dort durchweg um so fruchtbarer, je höher der Thon- und je geringer der Sandgehalt ist — zum Condensationsvermögen für Wasserdampf, zum Absorptionsvermögen für Ammoniak, zu den in 10%iger Salzsäure löslichen Bestandteilen (besonders Kali), zum Kalk-, Magnesia-, Phosphorsäure-, Stickstoff- und Gesamt-Kali-Gehalt, zur Differenz: Humus + chemisch gebundenes Wasser 2c. steht.

Eine vollständige Boden-Untersuchung nach den verschiedensten Richtungen ist aber eine außerordentlich langwierige Arbeit; es ist daher von jeher dahin gestrebt worden, durch einige wesentliche Bestimmungen rasch Aufschluß über die Güte eines Bodens zu erhalten, und es mögen hier diejenigen Bestimmungen und Eigenschaften, welche für die Beurteilung eines Bodens bis jetzt als besonders wichtig und entscheidend angesehen werden, noch Erwähnung finden.

Zu den wichtigsten Eigenschaften dieser Art wird gerechnet:

---

[65]) G. Thoms, Zur Wertschätzung der Ackererden. Mitt. I. Riga 1888.

Digitized by Google

1. Das Verhalten des Bodens gegen Ammoniak.

Das Absorptionsvermögen für Ammoniak nach dem Verfahren von Knop S. 18 und S. 53.

Es wird Ammoniak gewählt, weil die Absorption desselben vorzugsweise rasch und leicht ermittelt werden kann; auch verhält sich die Absorption des Kalis im wesentlichen gleich mit der des Ammoniaks.

Die Absorptions-Coëfficienten Knop's schwanken von 0—134. Die Höhe der Absorption richtet sich in erster Linie nach dem Gehalt des Bodens an wasserhaltigen Silikaten (zeolitartigen Verbindungen und feinem, leicht aufschließbarem Thon); sie ist aber eine besonders große, wenn gleichzeitig Sesquioxydhydrate vorhanden sind, während letztere für sich allein nur wenig absorbieren. Diese beiden Gruppen lassen sich nicht einzeln bestimmen, aber über die Summe beider erhält man Kenntnis durch die Bestimmung der aufgeschlossenen Basen, zum Teil auch durch die Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers. Carbonate der alkalischen Erden und Gips absorbieren kein Ammoniak, auch nicht die wasserfreien Silikate, wenn diese ganz unverwittert und von dichtem Korn sind, wohl aber bei erdartig weicher und poröser Beschaffenheit und alsdann wiederum die „basischen" (pyroxenischen, wie Basalt und Basalttuff) mehr als die „sauren" (trachytischen, wie die Feldspate 2c.). Es ist daher auch auf das Verhältnis der Kieselsäure zu den Sesquioxyden und Monoxyden in der Gesamtmenge der Silikate zu achten. Im allgemeinen wird um so mehr Ammoniak absorbiert, je mehr der Boden im verwitterten Zustande sich befindet, und für den Grad seiner Verwitterung hat man in der Menge der aufgeschlossenen Basen einen relativen Maßstab. Beides aber ist auch für die Beurteilung der Güte und Fruchtbarkeit des Bodens von großem Wert.

Es giebt von dieser Regel jedoch auch Ausnahmen; so beträgt z. B. bei Lößmergeln in Sachsen die Absorption nur 25 bei einem Gehalt von nur 3,06% aufgeschlossenen Basen und 9,71% Silikatbasen, und doch gehören diese Böden zu den fruchtbarsten, weil sie eine gleichförmig lockere, dabei eigentümlich feine Beschaffenheit, sowie in der natürlichen Lage eine große Tiefe besitzen.

2. Der Gehalt des Bodens an Humus und dessen Beschaffenheit.

Der Humus bedingt die günstigen Eigenschaften der Wasser- und Wärmeregulierung des Bodens und ist ferner eine anhaltende Quelle für die Stickstoffernährung der Pflanzen; gute Kulturböden enthalten 3—5% Humus; je enger im allgemeinen das Verhältnis von organisch gebundenem Stickstoff zum Kohlenstoff ist, um so günstiger; eine saure Beschaffenheit des Humus ist unter allen Umständen ungünstig für die Kultur eines Bodens. Vergl. S. 37

Digitized by Google

3. Der Gehalt an kohlensauren Erden.

Die kohlensauren Salze von Kalk und Magnesia üben eine günstige Wirkung auf die physikalische Beschaffenheit des Bodens und auf die Zersetzungsvorgänge in demselben aus.

Wenn Böden an Salzsäure nur 0,1—0,2% Kalk und an kohlensäurehaltiges Wasser nur sehr wenig Kalk abgeben, so kann man daraus schließen, daß eine Zufuhr von Kalk oder Mergel eine günstige Wirkung ausüben wird.

Nach Knop kann man Thonböden mit einem Gehalt von 16 bis 20% an Sesquioxyden, 2 bis 3% an Monoxyden, 3 bis 5% an kohlensaurem Calcium, 0,5 bis 1,5% an kohlensaurem Magnesium, 8 bis 20% an aufgeschlossenen Silikatbasen und mit einer Absorption von 50 bis 100 unter allen Umständen als Böden erster Klasse und, wenn sie noch 3 bis 5% Humus enthalten, auch als Kulturerden erster Klasse bezeichnen.

4. Der Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Kalk.

Gerade bei diesen 3 wichtigsten Pflanzennährstoffen giebt uns bis jetzt die chemische Analyse noch am wenigsten Aufschluß, wie viel davon in einer für die Pflanzen leicht aufnehmbaren Form vorhanden ist. Nur für das Kali besitzen wir in der successiven Behandlung des Bodens mit kohlensäurehaltigem Wasser, mit kalter und heißer Salzsäure ein Mittel, uns einigermaßen über den Grad der Löslichkeit des Kalis Rechenschaft zu geben. E. Wolff fand bei Untersuchung verschiedener Böden, daß durch kalte conc. Salzsäure 0,0148—0,1489% Kali oder 0,8—9,6% des Gesamt-Kalis, durch heiße conc. Salzsäure 0,0490 — 0,787% oder 2,6—32,3% vom Gesamt-Kali gelöst wurden. Nach Wolff ist für die Beurteilung der Löslichkeit des Kalis vorwiegend das Verhältnis von Kali zu der gleichzeitig in Lösung gegangenen Thonerde von Belang; denn die thonige Substanz ist gleichsam der Träger und das Bindemittel für das Kali und dieses wird um so leichter für die Pflanzen zugänglich, je mehr der Thon mit demselben beladen ist. Je enger also das Verhältnis von dem Kali zu der in der gleichen Lösung enthaltenen Thonerde sich gestaltet, um so günstiger verhält sich die Löslichkeit des Kalis. Im allgemeinen schwankt das Verhältnis von Kali zur Thonerde in den Lösungen mit heißer Salzsäure und Schwefelsäure wie 1 : 3 bis über 1 : 20 und beträgt im Mittel 1 : 10.

Ad. Mayer glaubt auf Grund statistischer Erhebungen, daß Böden, welche unter 0,07% in Säuren lösliche Phosphorsäure, unter 0,02% Kali, 0,1% Kalk und unter 0,1% Stickstoff enthalten, nicht für den Rübenbau mehr geeignet sind.

Neuerdings haben E. Risler und E. Colomb-Pradel[66]) auf Grund zahlreicher Boden-Untersuchungen noch bestimmtere Regeln für die Beurteilung des Düngebedürfnisses eines Bodens je nach seinem Gehalt

[66]) Vergl. Em. v. Proskowetz, Inwieweit vermag die chem. Bodenanalyse zur Bestimmung des Düngebedürfnisses des Bodens beizutragen? Wien 1888.

Digitized by Google

an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali aufgestellt. Sie fordern, daß ein Boden — nicht die Feinerde, sondern der natürliche Boden — mindestens je 1 pro Mille oder 0,1 % Stickstoff, Phosphorsäure und Kali — letztere löslich in Salpetersäure — enthalten soll.

Enthält ein Boden nur 1 pro Mille Stickstoff, so soll man für eine Weizenernte etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ des in einer starken Weizenernte enthaltenen Stickstoffs, also ungefähr 31—46 kg pro ha durch Düngung zufügen, enthält der Boden weniger als 1 pro Mille Stickstoff, so muß die Stickstoffgabe entsprechend auf 46—92 kg pro ha steigen, während bei einem Gehalt von weniger als $^1/_2$ pro Mille Vorrats-Stickstoff eine Stickstoffdüngung keine lohnenden Weizenernten mehr liefert und der Boden für forstliche Kulturen verwendet werden soll.

Bei einem Gehalt von 1 pro Mille Phosphorsäure empfiehlt Joulie etwa 37 kg Phosphorsäure pro ha zuzuführen, bei einem Gehalt von $1^1/_4$ pro Mille nur 28 kg und bei einem solchen von 0,5 pro Mille dagegen 56 kg.

Enthält ein Boden 1 pro Mille in Salpetersäure lösliches Kali, so genügen meistens die im Stallmist oder sonst wie zugeführten Kalimengen, nämlich 50—60 kg für Weizen oder 70—80 kg für andere Früchte; weist der Boden dagegen einen geringeren Bestand als 1 pro Mille in Salpetersäure lösliches Kali auf, so sollen auch noch Kalisalze zugeführt werden.

Ich führe diese Regeln im Sinne der Verf. hier an, glaube aber, daß wir noch weit davon entfernt sind, auf Grund der chemischen Analyse des Bodens solche bestimmte Düngungsvorschriften zu machen.

5. Bestimmung der im absorbierten Zustande in der Ackererde vorhandenen Nährstoffe. (Kali, Kalk, Magnesia.)

O. Kellner[67]) hat gefunden, daß eine gesättigte Salmiak-Lösung das im Boden vorhandene absorptiv gebundene Kali (und auch Kalk) in Lösung bringt, dagegen das in anderer Form vorhandene Kali nicht angreift.

Er sättigte verschiedene Böden mit Kali und ließ dann Salmiak-Lösung darauf einwirken; die dadurch gelösten Kalimengen waren gleich den vorher absorbierten + den Mengen, welche der Boden im ursprünglichen Zustande ohne absorptiv zugeführtes Kali an die Salmiak-Lösung abgab. Kellner verfährt wie folgt:

20 g Boden werden in eine geräumige Platinschale gebracht und mit 50 cc einer in der Kälte gesättigten Lösung reinen Salmiaks $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren mit einem Platinspatel digeriert. Nach dem Absetzen des Bodens wird die überstehende Lösung durch ein kleines Filter gegossen und mit heißem Wasser nachgespült. Sodann wird die Operation von neuem mit 50 cc Salmiak-Lösung in derselben Weise wiederholt, bis ein Teil des Filtrats beim Abdampfen über der Flamme keinen Rückstand mehr hinterläßt. Dieses wird nach 15—20maligem Ex-

[67]) Landw. Versuchsst. 1887. Bd. 33. S. 359.

Digitized by Google

trahieren erreicht; die Filtrate werden in einer Literflasche gesammelt, bis zur Marke verdünnt und in einem aliquoten Teil Kali, Kalk und Magnesia bestimmt.

Kellner hat sodann in einem Boden thunlichst viele Pflanzen (Erbsen) gezogen und die im Boden absorptiv gebundenen Basen Kali, Kalk und Magnesia vor und nach dem Wachstum nach vorstehendem Verfahren bestimmt; er findet, daß die von den Pflanzen aufgenommenen Mengen Kali und Kalk (für Magnesia traf dieses nicht zu) + den nach der Vegetation noch vorhandenen Mengen Kali und Kalk gleich waren den Mengen Kali und Kalk, welche vor dem Wachstum der Pflanzen im Boden vorhanden waren. Kellner schließt hieraus, daß Kali und Kalk nur im absorptiv gebundenen oder gelösten Zustande zur Ernährung der Pflanzen dienen, daß sie dagegen aus schwer löslichen Verbindungen (wasserfreien Silikaten ꝛc.) von den Wurzeln nicht aufgenommen werden.

Wenn sich diese Beobachtung auch allgemein auf anderen Bodenarten bestätigt, so ist dieses Verfahren ein wesentlicher Fortschritt in der Bodenanalyse.

6. Die wasserhaltende Kraft (oder die Wasser-Kapacität) des Bodens.

Im allgemeinen steigt und fällt die Wasserkapacität des Bodens (S. 54) mit dem Absorptions-Coëfficienten für Ammoniak; dieses ist aber nicht immer der Fall, weshalb eine jedesmalige Ermittelung gerade dieser Eigenschaft von Belang ist. Eine Wasserkapacität von 25—35 % gilt im allgemeinen als günstig, niedrigere und wesentlich höhere Zahlen bedingen eine weniger gute physikalische Eigenschaft des Bodens.

R. Heinrich legt neben der Wasserkapacität auch großen Wert auf die Bestimmung der Durchlüftbarkeit (S. 67).

7. Das Wasseraufsaugungsvermögen (die Capillaranziehung) des Bodens.

Die Fähigkeit der Wasserleitung aus den tieferen Schichten zur Oberfläche gilt ebenfalls als wichtiger Maßstab für die Beurteilung der Güte eines Bodens. Bei sehr thoniger, dichter Beschaffenhait des Bodens steigt das Wasser (nach S. 59) in 24 Stunden nur um 5—10 cm, bei geringerem Thongehalt um 10—20 cm, und bei sehr günstiger physikalischer Beschaffenheit um 25—40 cm. Ein größerer Thon- und Humusgehalt vermindert die Schnelligkeit und den Grad des Aufsteigens und ebenso ist das letztere ein verhältnismäßig geringes bei sehr grobem Korn des Sandes.

Außer diesen als wesentlichst bezeichneten Anhaltepunkten zur Beurteilung der Ackererden sind noch einige andere besondere Vorschläge gemacht, welche hier kurz erwähnt werden mögen.

Digitized by Google

8. Bestimmung der organischen Substanz der „matière noire“ (Schwarzstoffes) von L. Grandeau.

L. Grandeau[68]) glaubte seiner Zeit gefunden zu haben, daß die Fruchtbarkeit der Ackererden in direkter Beziehung stehe zu der Menge der an organische Substanz gebundenen, in Ammoniak löslichen Mineralstoffe (Phosphorsäure, Kali, Kalk), daß der Fruchtbarkeits-Unterschied verschiedener Bodenarten besonders mehr durch den Phosphorsäure-Gehalt des Ammoniak-Extracts als durch den des Säure-Extracts angezeigt werde. Behandelt man nämlich einen Boden mit verdünnter bzw. so viel Salzsäure, daß der vorhandene Kalk eben gelöst wird, wäscht den Boden mit Wasser aus, trocknet ihn an der Luft und fügt man dann zu der von kohlensaurem Calcium befreiten Erde verdünntes Ammoniak (Ammoniak und destill. Wasser zu gleichen Teilen), so löst das Ammoniak organische Substanz und an diese gebundene Mineralstoffe, nämlich Phosphorsäure, Kali, Kalk auf, welche nach Verdampfen und Glühen des Extracts ermittelt werden können.

O. Titsch[69]) und A. Tuxen konnten indes derartige Beziehungen zwischen der Menge der an organ. Substanz gebundenen und in Ammoniak löslichen Mineralstoffe (bzw. Phosphorsäure) und der Fruchtbarkeit der von ihnen untersuchten Boden nicht finden; Tuxen glaubt vielmehr, „daß die Menge von Stoffen, welche die Salzsäure durch das Freimachen des „Schwarzstoffes“ aus der Erde zieht, maßgebender ist, als die Bestimmung des Schwarzstoffes und seiner Phosphorsäure“.

Im Anschluß hieran mag erwähnt sein, daß A. Petermann[70]) s. Z. glaubte in der Dialyse ein Mittel gefunden zu haben, die Güte eines Bodens zu bestimmen. Wenn man Boden in einen mit Pergamentpapier verschlossenen Dialysator[71]) bringt und diesen in eine größere Schale mit destilliertem Wasser hängt, so giebt der Boden an das destillierte Wasser mehr oder weniger ab: Kalk, Magnesia, Eisen, Kali, Natron, Kieselsäure, Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure und auch organ. Substanz, welche durch Pergamentpapier diffundiert. Aus letzterem Verhalten glaubt Petermann wie schon in den 50er Jahren Risler schließen zu sollen, „daß die Pflanzen einen Teil ihres Kohlenstoffs den organischen Substanzen des Bodens“ verdanken.

---

[68]) L. Grandeau, Recherches expérim. sur le rôle des matières organ. du sol dans la nutrition des plantes. Vergl. dessen Handbuch d. agric.-chem. Analysen. Berlin 1879. S. 111.

[69]) Landw. Versuchsst. Bd. 26. S. 1.

[70]) Landw. Versuchsst. 1872. S. 465 u. Bull. de l'Académie roy. de Belgique 1882, T. III No. 1 im Centr.-Bl. f. Agrik.-Chem. 1883. S. 361.

[71]) Das Pergamentpapier kann nicht mit Gummiring, sondern muß mit einem 1 cm dicken Platinband um den unteren verdickten Glasrand befestigt werden; auch ist zu berücksichtigen, daß das Pergamentpapier für sich allein Stoffe an destilliertes Wasser abgiebt, welche in Abzug gebracht werden müssen.

Digitized by Google

9. Ermittelung der assimilierbaren Nährstoffe (der Fruchtbarkeit) **des Bodens aus dem Gehalt der in demselben gewachsenen Pflanzen an Nährstoffen.**

Da es bis jetzt nicht möglich ist, die Menge der assimilierbaren Nährstoffe durch die chemische Analyse direkt zu bestimmen — die Mineralsäuren führen zu viel, kohlensäurehaltiges Wasser zu wenig in Lösung —, so ist mehrfach der Versuch gemacht worden, aus dem Gehalt der in dem Boden gewachsenen Pflanzen an Nährstoffen auf einen größeren oder geringeren assimilierbaren Gehalt des Bodens an diesen zu schließen.

A. Weinhold[72]), Hellriegel[73]) und A. Emmerling[74]) benutzten zu dem Zweck die ganzen Pflanzen, Weinhold die auf dem Boden gewachsenen Unkräuter, Hellriegel die Gerste, Emmerling Heu. Weinhold verglich die Aschen der verschiedenen Unkräuter mit einander, er erwartete eine Ähnlichkeit der Aschen der auf demselben Boden gewachsenen Unkräuter und glaubte, daß sich auf einem Boden nur solche Unkräuter entwickeln würden, für deren Gedeihen der Boden die günstigsten chemischen (und physikalischen) Bedingungen zeigt. A. Emmerling analysierte die Aschen von Heusorten, verglich die Zusammensetzung derselben mit der mittleren Zusammensetzung normalen Heus und glaubte aus der Verschiedenheit zwischen beiden folgern zu dürfen, welche Nährstoffe in der fraglichen Wiese in ungenügendem Verhältnisse vorhanden seien.

Hellriegel förderte diese Frage auf einer anderen Grundlage; er kultivierte Gerstenpflanzen in einem nahezu kalifreien Quarzsande, dem er eine Nährstofflösung zusetzte, in welcher nur der Kaligehalt schwankte. Der Kaligehalt des Strohes fiel je nach den gegebenen Kalimengen von 6,43 auf 0,40 % der Trockensubstanz und ist der letztere Gehalt das durchschnittliche Minimum an Kali für die betreffenden Organe der Gerstenpflanze. In den Körnern fiel der Kaligehalt bis auf 0,18 % der Trockensubstanz. Indem sich von dem gegebenen Kali 66—100 % in der Ernte wiederfand, glaubte Hellriegel auch bei den Kulturpflanzen des Feldes den Gehalt an assimilierbarem Kali — wie überhaupt die assimilierbaren Mineralstoffe — im Boden bestimmen zu können.

Gegen letztere Annahme läßt sich geltend machen, daß das Kali im Ackerboden sich in einer anderen Form, nämlich im absorbierten, also schwerer löslichen Zustande als im Quarzsande befindet, daher aus dem Verhalten der Pflanze gegen das im Quarzsande dargereichte Kali nicht auf das Verhalten gegen das im Boden enthaltene Kali geschlossen werden darf, wenngleich die Pflanzen auch das absorbierte Kali aufzunehmen vermögen. Da ferner die einzelnen Organe der Pflanzen einen verschiedenen Gehalt an Mineralstoffen aufweisen, so ist R. Heinrich[75]) der Ansicht, daß für besagten Zweck nicht die ganzen Pflanzen, sondern nur die einzelnen Or-

[72]) Landw. Versuchsst. Bd. 4 S. 188 u. Bd. 6 S. 50.
[73]) Jahresbericht f. Agrik.-Chem. 1867. S. 117.
[74]) Landw. Wochenbl. f. Schleswig-Holstein 1875. Nr. 24 u. 25.
[75]) R. Heinrich, Grundlagen zur Beurteilung der Ackerkrume. Wismar 1882. S. 49 u. f. f.

Digitized by Google

gane untersucht werden dürfen und hält er die Wurzeln der Pflanzen für das geeignetste Organ, weil sich in ihnen die Differenz des Nährstoffgehaltes (zwischen „arm" und „reich") am meisten und deutlicher zeigt, als in den höher gelegenen, jüngeren Pflanzenteilen. Als Kulturpflanze wählte er zunächst den Hafer, weil er auf den verschiedenartigsten Böden wächst.

Derselbe wurde teils auf einem sehr reichen, teils auf an assimilierbarem Stickstoff sehr armen Böden gezogen; letzterer wurde dann durch einseitige Düngung mit Stickstoff und Kali bzw. Stickstoff und Phosphorsäure erschöpft, um auch einen an Phosphorsäure bzw. Kali armen Boden zu erhalten. Auf diese Weise wurden in der Trockensubstanz der Haferwurzeln als Minima gefunden:

für Stickstoff	0,50—0,60 %	für Kalk	0,37 %[76])
„ Kali	0,08—0,10 „	„ Magnesia	0,01 „
„ Phosphorsäure	0,08—0,10 „	„ Schwefelsäure	0,03 „

Unter diesen Minimalgehalten in den Haferwurzeln kann keine günstige Vegetation mehr erwartet werden. Je weiter sich aber die Gehalte in den Haferwurzeln von obigen Minimalzahlen entfernen, desto weniger wird die Zuführung von assimilierbaren Nährstoffen durch die künstliche Düngung erforderlich sein. Weist die Trockensubstanz einer Haferwurzel z. B. folgende Gehalte auf:

	1. Fall	2. Fall	3. Fall
Stickstoff	1,24 %	0,82 %	0,51 %
Kali	0,87 „	1,23 „	0,36 „
Phosphorsäure	0,18 „	0,53 „	0,21 „

so ist im 1. Fall nur eine Düngung von Phosphorsäure, im 2. und 3. Fall nur die von Stickstoff angezeigt.

Je ärmer die Wurzeln an Nährstoffen sind, desto ärmer ist die betreffende Ackerkrume; je reichlicher die normalen Wurzeln Nährstoffe enthalten, desto reicher muß auch der Boden sein, dem sie ihre Nährstoffe entzogen haben.

Wenn die Pflanzenwurzeln einen hohen Gehalt an Nährstoffen aufweisen und der Boden gleichzeitig eine hohe absolute Menge Nährstoffe enthält, dann kann der Landwirt die weitere Aufschließung der Bodenbestandteile dem normalen Verlauf der Verwitterung überlassen und braucht in dem vollen Ersatz der entzogenen Nährstoffe nicht ängstlich zu sein. Ist der absolute Gehalt des Bodens ein hoher, der Gehalt der Pflanzenwurzeln aber ein geringer, so kommt es nur darauf an, durch entsprechende Kulturen, durch Anwendung von Stalldünger und indirekt wirkenden Düngemitteln (Gyps, Kalk, Kochsalz) den Vorrat aufzuschließen und in eine assimilierbare Form überzuführen.

Wenngleich diese und andere Schlußfolgerungen R. Heinrich's wegen einer zu geringen Anzahl von Beleganalysen gewagt erscheinen können, so verdient der Gedanke doch alle Beachtung und scheint wert, weiter geprüft zu werden.

[76]) Diese Zahl drückt wahrscheinlich nicht das Minimum aus, sondern muß vielleicht noch weiter herabgesetzt werden.

Digitized by Google

10. Schädliche Bestandteile des Bodens.

Wenn ein Boden neben saurem Humus (S. 37) gleichzeitig mehr oder weniger Eisenoxydul enthält, so ist dieses ein Zeichen mangelhafter Durchlüftung, die unter Umständen eine sog. saure Vegetation (Sauergräser, Moos 2c.) zur Folge hat. Alsdann muß in erster Linie auf eine zweckmäßige Durchlüftung, sei es durch Entwässerung (Drainage) oder durch Aufbesserung der physikalischen Eigenschaften der dicht geschlossenen Ackerkrume hingearbeitet werden. Auch ist die Anwendung von gebranntem Kalk, oder von diesem und einem Kalisalz oder von Holzasche angezeigt.

Als direkt sehr schädlich ist „Schwefelkies" in einem Boden zu bezeichnen, weil er bei der Zersetzung die für Pflanzen giftige freie Schwefelsäure und ferner ebenso giftiges Ferrosulfat liefert. Letzteres setzt sich im Boden allerdings bald mit kohlensauren Salzen um, indem sich z. B. schwefelsaures Calcium und Ferrihydroxyd bildet. Letzteres ist unschädlich[77]), das schwefelsaure Calcium aber leichter löslich als kohlensaures Calcium, und so kann für den Anfang der Eisenvitriol sogar eine günstige d. h. indirekt düngende Wirkung äußern. Das hält aber nur so lange an, als Vorrat an kohlensauren Salzen vorhanden ist.

Auch andere leicht zersetzbare Schwefelverbindungen, wie Schwefelcalcium, Zinkblende 2c. sind schädlich im Boden. Schwefelcalcium gelangt z. B. mitunter in den Abfällen der Soda- und Potasche-Fabriken (nach Leblanc's Verfahren), ferner in den Abfällen von Gasfabriken als Gaskalk zur Anwendung; letzterer enthält gleichzeitig schädliche unterschwefeligsaure Salze, theerige Produkte und vor allem Rhodanammonium, welches letztere schon in sehr geringen Mengen (0,05—0,1 g pro 1 Quadratfuß Boden) giftig auf die Pflanzen wirkt.

Zinkblende (Schwefelzink) zersetzt sich im Boden leicht zu schwefelsaurem Zink, welches für sich in einer Menge von 5—10 mg pro 1 l Nährlösung schon Pflanzen zum Absterben bringt. Unlösliche Zinkverbindungen, z. B. kohlensaures Zink wirken nicht oder nur dann schädlich, wenn sie infolge reichlicher Kohlensäurebildung und genügenden Wassers in Lösung gebracht werden. Es kann daher mitunter zinkvitriolhaltiges Wasser lange Zeit zur Berieselung von Wiesen benutzt werden, ohne daß eine schädliche Wirkung zu Tage tritt, nämlich dann, wenn der Boden reich an kohlensauren Erden (und Humus)[78]) ist, mit denen sich das schwefelsaure Zink zu schwefelsauren Erden (Kalk, Magnesia) und zu unlöslichem, kohlensaurem Zink umsetzt. Dieser Umsetzungsproceß hat aber zur Folge, daß die schwefelsauren Salze, auch gebildetes schwefelsaures Kalium als löslich mit dem Rieselwasser aus dem Boden weggeführt werden, so daß letzterer an wertvollen Pflanzennährstoffen mehr und mehr verarmt, während sich das Zink in ihm anhäuft. Zu der direkt schädlichen Wirkung des Zinkvitriols gesellt sich dann die indirekt schädliche Wirkung, welche die Böden nicht selten

[77]) Das Ferrihydroxyd wird erst bei größeren Mengen schädlich für Boden, indem es die Poren desselben verschließt, also die Durchlüftbarkeit beeinträchtigt und dadurch versauernd wirkt.

[78]) Auch der Humus bildet mit dem Zinkvitriol unlösliches humussaures Zink.

Digitized by Google

ganz extraglos macht. Ebenso wie Schwefelkies und Eisenvitriol, Zinkblende und Zinkvitriol verhält sich Schwefelkupfer und Kupfervitriol; nur scheint Kupfervitriol als solcher nicht so giftig für Pflanzen wie Zinkvitriol zu sein; nach vorläufigen hiesigen Versuchen gedeihen Mais und Bohnen bei einem Gehalt von 10 mg Kupfervitriol pro 1 l Nährlösung ganz normal, die schädliche Wirkung beginnt erst bei 15—20 mg pro 1 l.

Um derartig beschädigte Böden wieder aufzubessern, empfiehlt sich in erster Linie unter Umbrechen derselben eine starke Kälkung oder Mergelung.

Als äußerst giftiger Bestandteil ist auch die arsenige Säure aufzuführen, welche mitunter durch Abwasser aus Gerbereien, Färbereien und Farbfabriken 2c. in den Boden gelangen kann.

Nach Fr. Nobbe bringt schon 1 mg arsenige Säure pro 1 l Nährlösung meßbare Wachstumsstörungen hervor, während es nach des Verfassers Versuchen im Boden — vielleicht infolge Verflüchtigung durch Bildung von Arsenwasserstoff — nicht so stark schädlich zu wirken scheint; die nachteiligen Wirkungen machten sich jedoch im Boden auch schon bei geringen Mengen, nämlich 0,025 % deutlich geltend.

Zu den direkt schädlichen Bestandteilen der Ackererde gehören ferner lösliche Salze in größerer Menge, so Chlornatrium (Kochsalz), Chlorcalcium, Chlormagnesium, wie sie mitunter durch Überschwemmungen mit Meerwasser oder durch Berieselung mit Abwasser aus Steinkohlengruben, Salinen, Kalisalz-Bergwerken, Sodafabriken (nach dem Ammoniak-Verfahren) im Boden auftreten können. Wie schon oben bemerkt, wird ein Gehalt von 0,1—0,25 % Kochsalz im Boden als nachteilig angesehen. Chlorcalcium und Chlormagnesium scheinen an sich nicht so stark schädlich zu sein, als Chlornatrium. Bei hinreichender Feuchtigkeit äußern die löslichen Salze häufig keine schädliche Wirkung, sondern erst beim Austrocknen des Bodens (im Sommer), wo die Bodenlösung concentrierter wird; denn die Pflanzen gedeihen normal nur in Nährsalzlösungen von 1 pro Mille, sind aber gegen eine einseitige Salzlösung noch empfindlicher.

Treten derartige salzhaltige Wässer wiederholt auf einen Boden, so lagern sich nach Ad. Mayer die Thonteilchen dichter an einander, der Boden wird „dicht geschlemmt“; ferner entführen sie dem Boden durch Wechselzersetzung und auch durch ihre stärker lösende Wirkung, gegenüber gewöhnlichem Wasser, wichtige Nährstoffe, besonders Kali (Chlornatrium löst auch Kalk und Magnesia), so daß infolge dessen die Erträge ebenfalls nachlassen. Diese lösende Wirkung äußern die Salze schon deutlich, wenn sie in einer Menge von 0,5 g pro Liter vorhanden sind; die schädliche Wirkung kann durch einen gleichzeitig vorhandenen, verhältnißmäßig hohen Kaligehalt des Wassers zum Teil ausgeglichen werden.

Bei Böden, welche durch Salze dieser Art, besonders durch Kochsalz verdorben sind, wird Anbau solcher Pflanzen empfohlen, welche wie Kohl, Raps oder Gerste (wegen der flachen Bewurzelung) verhältnismäßig viel Salz vertragen; bei den durch Überschwemmungen mit Meerwasser beschädigten Böden hat sich nach Ad. Mayer auch eine Düngung mit Stickstoff (Salpeter) als günstig erwiesen, ebenso der Anbau von bodenlockernden Ge-

Digitized by Google

wächsen (z. B. Klee und sonstigen tiefwurzelnden Pflanzen); dabei soll man den Boden vor Winter in rauhe Furchen legen, damit der Frost auf ihn einwirken kann und die Salzteilchen den Winter über besser in den Untergrund gewaschen werden.

Außer den Chloriden kommt mitunter auch kohlensaures Natrium im Boden als schädlich lösliches Salz vor, so z. B. im Boden der ungarischen Pußta, wo es bei geringer Bodenfeuchtigkeit vorübergehende Unfruchtbarkeit hervorruft; Sprengel fand in einer unfruchtbaren Ackererde aus Portorico 0,66 % kohlensaures Natrium.

Auf die Nachteile, welche Magnesiumsalze, auch sogar Magnesiumcarbonat haben, wenn letzteres in größerer Menge als Calciumcarbonat vorhanden ist, habe ich schon S. 74 hingewiesen.

Auf diese und andere außergewöhnliche Bestandteile ist unter Umständen ebenfalls Rücksicht zu nehmen, wenn es sich um Beurteilung der Güte und Fruchtbarkeit eines Bodens handelt. Wer sich eingehender darüber, wie die vorstehend aufgeführten außergewöhnlichen Bestandteile nachteilig auf Boden und Pflanzen wirken, unterrichten will, den verweise ich auf meine Schrift: „Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen 2c." Berlin 1887.

B. Untersuchung der Moorböden.

Von

Dr. Fr. Tacke,

1. Assistenten der Moor-Versuchsstation zu Bremen.

Im allgemeinen gelten für die physikalische und chemische Untersuchung des Moorbodens dieselben Regeln, wie für diejenige der mineralischen Bodenarten. Die Eigenartigkeit des erstgenannten macht jedoch im besonderen eine Menge von Abänderungen notwendig, so daß es ratsam ist, die Analyse der Moorbodenarten getrennt für sich zu behandeln.

Im folgenden sollen die Methoden beschrieben werden, welche für die Untersuchung des Moorbodens von der Moor-Versuchsstation ausgearbeitet und augenblicklich an derselben in Gebrauch sind. Wenn dieselben in der einen oder anderen Richtung noch nicht die erwünschte Erweiterung und Vervollständigung gefunden haben, so liegt das einmal an der Neuheit des Gegenstandes, für welchen fast keine Vorarbeiten vorlagen, dann an der Fülle anderer herantretender wichtiger Fragen, welche die Zeit und Arbeitskraft der Station in Anspruch nahmen.

Im großen und ganzen soll die Darstellung dem bei der Untersuchung von Mineralböden eingehaltenen Gange folgen; es kann daher auf manches zurückverwiesen werden. Die Besonderheiten der Moorboden-Untersuchung werden dagegen eingehende Besprechung finden.

Digitized by Google

I. Probenahme.

Abgesehen von den für alle Bodenarten gleichmäßig geltenden Vorschriften über die Probenahme zum Zwecke chemischer und physikalischer Untersuchung — auch hier sei vor allem auf die Erlangung einer wahren Durchschnittsprobe hingewiesen — ist bei der Entnahme von Moorproben folgendes besonders zu beachten: Wegen der häufig sehr verschiedenen Beschaffenheit der obersten, für die Pflanzen zunächst in Betracht kommenden Schicht und der tieferen Moorschichten ist ein Getrennthalten derselben bei der Probenahme unerläßlich. Die Untersuchung der tieferen Moorschichten, soweit sie durch die Entwässerungsgräben angeschnitten werden, soll Auskunft darüber geben, ob der Vorrat an Pflanzennährstoffen auf größere Tiefe hin anhält, sowie notwendige Aufschlüsse über den Zersetzungszustand und das Verhalten der tieferen Moorschichten bei Entwässerung und Durchlüftung liefern. Dann ist zu berücksichtigen, daß beim Ausheben der zahlreichen Entwässerungsgräben nicht unerhebliche Mengen aus den unteren Moorlagen auf die Oberfläche geschafft und über dieselbe verteilt werden, die Beschaffenheit der späteren Kulturschicht also wesentlich beeinflussen. Nicht selten finden sich zudem in den tieferen Schichten pflanzenschädliche Stoffe, welche auf die Oberfläche gebracht, äußerst giftig auf die Vegetation derselben wirken. Der mineralische Untergrund, falls er bei Mooren von geringer Mächtigkeit durch die Gräben angeschnitten wird, ist ebenfalls auf pflanzenschädliche Substanzen zu untersuchen, dann, wenn z. B. eine Sanddeckkultur geplant wird, auch auf seine Eignung zum Bedeckungsmaterial in physikalischer Hinsicht.

Alle diese Erwägungen haben zur Aufstellung einer Vorschrift für die Entnahme von Bodenproben seitens der Moor-Versuchsstation geführt, welche im Wortlaut hier folgt. Besonders sei noch hervorgehoben, daß die Moorproben in ihrem natürlichen Zustand, also möglichst frisch, nicht etwa an der Luft vorgetrocknet, zur Untersuchung gelangen müssen, da nur so, wie weiter unten ausgeführt werden wird, richtige Anhaltspunkte für die Beurteilung der fraglichen Moorflächen gewonnen werden können.

Instruktion zur Entnahme von Moorproben behufs chemischer und physikalischer Untersuchung.

„Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften der zu land- und forstwirtschaftlicher Benutzung bestimmten Moore das Gedeihen der Kulturen wesentlich beeinflussen und sehr häufig für die Art und Weise der Benutzung maßgebend sind, so empfiehlt es sich, vor der Inangriffnahme irgend welcher Kultur auf Flächen, über deren Verwertbarkeit genügende Erfahrungen noch nicht vorliegen — neben Feststellung der Wasser-Verhältnisse und sonstiger die Vegetation beeinflußenden Faktoren — den Boden auf seine chemische Zusammensetzung und diejenigen physikalischen Eigenschaften zu prüfen, welche für das Pflanzen-Wachstum besonders wichtig sind.

Soll aber die Untersuchung einwurfsfreie Resultate ergeben, so ist es vor allem geboten, bei der Entnahme der Proben die größte Sorgfalt und alle Vorsichtsmaßregeln zu beachten, um denselben den Charakter der Durchschnittsproben zu sichern.

Digitized by Google

Zu dem Zweck stelle man zunächst durch Beobachtung des augenblicklichen Pflanzenwuchses fest, ob die in Betracht kommenden Ländereien

a) einen einheitlichen Charakter tragen,

b) bedeutende Verschiedenheiten aufweisen.

Im Falle a verteile man die Probenahme gleichmäßig über die ganze Fläche in der Weise, daß man an möglichst vielen Stellen

1. Proben von ca. 1—2 kg von der Oberfläche bis zu 20 cm Tiefe,
2. Proben von ca. 1—2 kg von 20 cm Tiefe bis zur Sohlentiefe der vorhandenen oder noch zu ziehenden Entwässerungsgräben aushebt.
3. Für den Fall, daß die Gräben schon in den mineralischen Untergrund einschneiden, halte man den mineralischen Teil (Probe 3) von dem moorigen Teil der Probe 2 gesondert.

Im Falle b behandele man jede einzelne der unter einander verschiedenen Flächen für sich und entnehme somit weitere Proben: 1 a., 2 a. ꝛc., 1 b. ꝛc.

Sämtliche Proben sub 1 werden auf das sorgfältigste durcheinander gemischt daraus ein Durchschnittsmuster von 2—3 kg entnommen und in einen vorher mit unauslöschlicher Farbe numerierten Beutel verpackt. — Es ist wünschenswert, daß der Durchschnittsprobe 1 ein unverletztes charakteristisches Stück der ursprünglichen Bodennarbe (Gras-, Haide-, Moor-Narbe) beigelegt werde.

Ebenso die Proben sub 2, sub 3, sub 1 a ꝛc. ꝛc.

Finden sich in der Nähe des Moores oder in erreichbarer Tiefe des Untergrundes mineralische Bodenarten: Sand, Lehm, Mergel, Wiesenkalk u. dergl., welche möglicherweise für die Meliorierung des Moorbodens Bedeutung gewinnen könnten, so sind auch hiervon Durchschnittsproben von 1—1½ kg zu entnehmen und mit einer genauen Beschreibung der Lagerungs-Verhältnisse, des räumlichen Umfanges ꝛc. zu versehen."

II. Vorbereitung zur Analyse und physikalische Untersuchung.

Für die Beurteilung der Güte und Kulturfähigkeit eines Moorbodens ist es sehr wesentlich, den Grad der Zersetzung zu bestimmen, in welchem sich die moorbildenden Pflanzen befinden. Es ist schwierig, hierfür bestimmte Vorschriften zu geben; nur durch Vergleichung einer großen Reihe der verschiedenartigsten Moorbildungen in den verschiedensten Zuständen der Humification ist es möglich, Sicherheit in der Beurteilung des Zersetzungszustandes zu erlangen.

Im allgemeinen läßt sich folgendes sagen: Ist die Zersetzung der moorbildenden Pflanzenreste so weit vorgeschritten, daß die Struktur derselben mit bloßem Auge nicht mehr erkennbar ist und das ganze Bodenmuster erdig und mehr oder weniger krümelig erscheint, so kann die Moorsubstanz als vorzüglich zersetzt bezeichnet werden. Von vornherein darf als wahrscheinlich, wenn auch nicht als sicher, angenommen werden, daß ein solcher Moorboden einen verhältnismäßig großen Vorrat an Stickstoff und meistens auch an Kalk enthält. Bei weniger weit vorgeschrittener Humification sind zahlreiche in ihrer Struktur z. T. noch erhaltene Pflanzenreste erkennbar; der betreffende Moorboden wird als gut oder ziemlich gut zersetzt zu bezeichnen sein. Sind fast alle Pflanzenteile noch vollkommen erhalten, mit wenig erdigen Beimengungen, unter Umständen noch sperrig, so ist die

Digitized by Google

Moorsubstanz mäßig oder schlecht humificiert. Trotz vollkommener Erhaltung der äußeren Struktur kann der Zerfall im Innern der Pflanzenreste so weit gediehen sein, daß sie z. B. beim Zerreiben zwischen den Fingern vollständig erdig erscheinen. Ein so beschaffenes Moor wird sich sehr schnell durch die Einwirkung der Atmosphärilien vollkommen zersetzen, es ist als vorläufig noch mäßig zersetzt, aber als leicht zersetzlich zu charakterisieren. — In jedem Fall wird bei den Moorböden von unvollkommenem Zersetzungszustand nach der Anlage der Entwässerungsgräben eine mehr oder weniger beträchtliche Verdichtung und eine dadurch verursachte Senkung der Moorobersläche eintreten, worauf bei dem Vorschlag von Kulturmaßregeln notwendiger Weise hingewiesen werden muß.

Vor allem ist die Bestimmung der Pflanzen, aus denen das Moor entstanden und mit denen es bestanden ist, äußerst wertvoll. Sie läßt in den meisten Fällen sofort erkennen, ob wir es mit einem von Natur graswüchsigen sog. Niederungsmoor oder mit einer vorwiegend aus Haide- und Torfmoosen entstandenen Hochmoorbildung oder besser einem Haide-Moostorfmoore zu thun haben. Durch zahlreiche Untersuchungen der Moor-Versuchsstation ist dargethan, daß die erstgenannten bedeutend kalkreicher sind als die letzteren. Als obere Grenze des Kalkgehaltes für die Haide-Moostorfmoore wurde 0,5 %, auf Trockensubstanz berechnet, als untere Grenze für die ausgesprochen graswüchsigen Moore 2,5 %, freigedacht von zufälligen Bestandteilen, ebenfalls auf Trockensubstanz berechnet, festgesetzt. Zwischen beiden finden sich selbstverständlich zahlreiche Übergänge, auch können in demselben Moore durch eine Veränderung der Vegetationsbedingungen niederungsmoorartige und hochmoorartige Schichten in abwechselnder Lagerung entstanden sein. Jedenfalls giebt die Erkenntnis, welche Art von Moorboden vorliegt, schon für die analytische Untersuchung, die Bestimmung der Zersetzungsfähigkeit u. dergl. wertvolle Winke. Aus diesen Gründen verlangt die obenstehende Instruktion auch die Einsendung eines charakteristischen Rasenstückes der betreffenden Moorflächen.

Die besprochenen Beobachtungen sind nur an der frischen Moorsubstanz mit Sicherheit anzustellen und werden daher am besten vor jeder weiteren Verarbeitung ausgeführt.

Der Wassergehalt der Moorproben, soweit er sich von vornherein beurteilen läßt, verdient ebenfalls Beachtung, da durch das Abzapfen des Wassers aus sehr wasserreichen Mooren eine bedeutende Volumverminderung der Moormasse eintritt.

Im allgemeinen ist die Untersuchung der rein organischen und der mit Mineralsubstanzen (Sand, Kalk, Thon) in größerer oder kleinerer Menge gemischten sog. anmoorigen Böden gleich; vorteilhafter Weise schenkt man jedoch diesen Verhältnissen schon bei der Vorbereitung zur Analyse Beachtung, da man dadurch wertvolle Anhaltspunkte für die Analyse selbst erhält.

Die analytische Untersuchung der Bodenproben liefert nur dann sichere Anhaltspunkte für den Vorschlag von Kultivierungsmaßnahmen, wenn es möglich ist, die ermittelte Zusammensetzung mit derjenigen von Böden zu vergleichen, welche schon in Kultur sind, deren Fruchtbarkeit bekannt und

Digitized by Google

bei denen die Zweckmäßigkeit der Meliorierung durch den Erfolg bewiesen ist. Bei der außerordentlichen Verschiedenheit der Moorböden in Bezug auf den Zersetzungszustand, den Gehalt an Mineralstoffen, die Dichtigkeit der Lagerung können jedoch die procentischen Zahlen der Analyse nicht viel besagen. Enthält z. B. ein mit Sand gemischter Moorboden A in Procenten der Trockensubstanz 1,5 % Stickstoff, ein von Sand freier B dagegen 3 % Stickstoff, so würde der Schluß, daß der letztere der an diesem wichtigen Pflanzennährstoff reichere sei, durchaus unsicher sein, denn da 1 cbm des natürlichen Bodens A z. B. 680 kg feste Stoffe (trocken gedacht), 1 cbm des Bodens B dagegen nur 250 kg derselben enthalten kann, so ergiebt sich, daß auf einem Hektar bis zur Tiefe von 20 cm an Stickstoff vorhanden sind

im Moorboden A 20,400 kg
„ „ B 15,000 „

daß also entgegen der durch die procentischen Zahlen gewonnenen Anschauung der Boden A der stickstoffreichere ist.

Daher ist es, um eine sichere Vorstellung über die den Pflanzen in einer bestimmten Schicht zugängliche Nährstoffmenge zu erlangen, bei den Moorbodenarten in noch viel höherem Maße als bei den mineralischen Böden notwendig, das *scheinbare spezifische Gewicht* oder das *Volumgewicht* zu ermitteln.

Bei den unter Beachtung der oben gegebenen Instruktion entnommenen und zur Untersuchung von auswärts eingeschickten Proben wird dieses nach dem an der Moor-Versuchsstation üblichen Verfahren in folgender Weise ausgeführt: Die Moorprobe wird sorgfältig gemischt und mit den Händen so dicht zusammengepreßt, als es ohne Aufbietung übermäßiger Kraft geht; nach Herstellung einer ebenen Fläche wird aus derselben mit Hülfe einer vorher tarierten Blechform ein Würfel von 10 oder 15 cm Höhe entsprechend 1000 bezüglich 3375 cc Inhalt ausgestochen, gewogen, die Moorsubstanz auf Hürden flach ausgebreitet, im Trockenschrank bei mäßiger Temperatur (90° C.) lufttrocken gemacht und nach dem Erkalten wieder gewogen. Die Masse läßt sich dann leicht zerkleinern bzw. mahlen. Hierzu leistet eine Excelsiormühle für Hand- oder Maschinenbetrieb mit verstellbarer Mahlscheibe vorzügliche Dienste[1]) vergl. auch unter „Futtermittel". Die so gewonnene lufttrockne Probe dient auch zur chemischen Analyse; in derselben wird (s. u.) eine Bestimmung der Trockensubstanz ausgeführt; damit erhält man die nötigen Daten, um berechnen zu können, wie viel z. B. 1 cbm des *natürlichen Moores* an frischer und durchaus trocken gedachter Substanz enthält und man kann dann leicht mit Hülfe der procentischen Zahlen der Analyse den *absoluten* Gehalt einer beliebigen Bodenmenge an wertbestimmenden Stoffen ermitteln.

Das beschriebene Verfahren ist allerdings nicht vollkommen einwandsfrei. Die Veränderung im Wassergehalt und in der Lagerung der Moorteilchen bei der Probenahme und dem Transport wird die Größe des Volumgewichts in gewissem Grade beeinflussen. Untersuchungen hierüber sowie über die Ausmittlung einer handlichen Methode zur Bestimmung des Vo-

[1]) Zu beziehen von H. Gruson, Buckau-Magdeburg.

Digitized by Google

lumgewichtes unter Berücksichtigung der genannten Faktoren sind schon von der Moor-Versuchsstation seit langer Zeit beabsichtigt, jedoch wegen Mangels an Zeit noch nicht ausgeführt worden. Bedenkt man aber einerseits, daß man bei obigem Verfahren fast nie die feste Lagerung der Moorteilchen wie im natürlichen Moore erreicht, also jedenfalls die Bestimmung des Volumgewichtes und infolge dessen der in einem bestimmten Bodenvolum vorhandenen Nährstoffmengen eher etwas zu niedrig als zu hoch ausfällt, — die vorzuschlagenden Kulturmaßnahmen werden hierdurch nicht beeinflußt — und daß vor allem das Verfahren seit Jahren sich praktisch bewährt hat, zieht man andererseits in Erwägung, daß es sehr schwer ist, dasselbe durch ein anderes zu ersetzen, welches ebenso einfach ist, ohne an die Intelligenz und Geschicklichkeit der Einsender von Moorproben bei der Probenahme besondere Ansprüche zu stellen, so wird man sich vorläufig wenigstens mit demselben begnügen können.

Die Bestimmung des Volumgewichtes ist natürlich frei von allen den Fehlern, welche durch die Veränderungen im Wassergehalt und in der Lagerung der Moorsubstanz bei der Probenahme, dem Transport u. dergl. verursacht werden, wenn mit Hülfe der Blechform die Würfel an Ort und Stelle selbst ausgehoben werden. Es ist das aus naheliegenden Gründen allerdings nur selten ausführbar. Am zweckmäßigsten läßt man sich hierfür eine Anzahl vollkommen gleich großer Blechwürfel von den oben angegebenen Dimensionen mit gut schließendem, übergreifendem Deckel herstellen. Bei Bestimmungen des Volumgewichts in der oberen Schicht, der Ackerkrume, wird die Bodennarbe, falls sie vorhanden ist, flach abgeschält; handelt es sich um die tieferen Schichten, so werden die oberen bis zur entsprechenden Tiefe sorgfältig abgetragen, dann ein Würfel eingedrückt, ausgehoben, die überstehenden Teile mit einem scharfen Messer abgeschnitten und geglättet, der Würfel mit dem zugehörigen Deckel verschlossen und die Fugen zur Verhinderung der Wasserverdunstung mit gummierten Papierstreifen verklebt[2]). Auf die beschriebene Art werden an verschiedenen Stellen der Moorfläche, nötigenfalls auch in verschiedenen Schichten Würfel ausgestochen und dadurch die Sicherheit der Volumgewichtsbestimmung vergrößert, aus einer gleichmäßig über die Fläche verteilten Anzahl von Probelöchern zudem noch ein Durchschnittsmuster des Moorbodens gewonnen.

Es hält sehr schwer, aus stark sandigen Mooren eine richtige Durchschnittsprobe für die Untersuchung zu gewinnen, da nach dem Trocknen Sand und Moor sich leicht entmischen. Beide werden daher zweckmäßig von einander getrennt. Dieses wird an der Moor-Versuchsstation in der Art ausgeführt, daß die Moorprobe in hohen Cylindern mit nicht zu wenig Wasser vollkommen zerkleinert und aufgerührt wird. Der Sand setzt sich ziemlich schnell in dichter Schicht ab, während das leichte Moor ziemlich langsam niedersinkt und nur eine lockere Schicht bildet. Etwa in derselben noch vorhandener Sand fällt bei schwachen Rüttelbewegungen, die

[2]) Die Würfelform hat am Boden ein kleines Loch, um beim Einpressen der Moorprobe ein Entweichen der Luft aus der Form zu gestatten.

Digitized by Google

man mit Hülfe eines Stabes in der Moorschicht hervorbringt, bald zu Boden. Die Flüssigkeit mit der Moorsubstanz wird dann vorsichtig abgegossen und das Verfahren so oft wiederholt, bis der Sand vollkommen frei von erkennbarer organischer Substanz erscheint. Die Flüssigkeit mit dem Moore wird in einer großen Porzellanschale zur Trockne verdampft, der Sand ebenfalls getrocknet und beide getrennt untersucht.

III. Chemische Untersuchung.

Es sollen hier unter Hinweis auf die chemische Untersuchung der mineralischen Bodenarten nur die Abweichungen von dem allgemein gebräuchlichen Verfahren Besprechung finden, welche durch den Reichtum der Moorböden an organischer Substanz nötig werden.

1. Die Trockensubstanzbestimmung.

Die Untersuchungen der Moor-Versuchsstation[3]) haben gelehrt, daß es bei Moorböden durch Erhitzen auf 105—110° C. unter Luftzutritt wegen der Zersetzlichkeit der organischen Stoffe nicht immer möglich ist, eine Constanz des Gewichtes zu erzielen; häufig nimmt bei fortgesetztem Trocknen das Gewicht durch den oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffs stetig ab. Die Gewichtsabnahme wurde auch nicht aufgehoben durch Ausschluß des Sauerstoffs bei Trockensubstanzbestimmungen in Liebig'schen Röhren im Wasserstoffstrom, da in der Moorsubstanz selbst starke Zersetzungen vor sich gehen. Erst das Trocknen im Vacuum über conc. Schwefelsäure oder noch besser über Phosphorsäureanhydrid liefert genau übereinstimmende Zahlen. 2—3 g Substanz werden ganz flach in einer möglichst geräumigen mit Deckel tarierten Schale ausgebreitet und unter eine zum Evacuieren eingerichtete Glasglocke gebracht, in welcher sich ein Gefäß mit conc. Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid befindet, das mit einer möglichst großen Oberfläche wirkt. Die nach dem Trocknen eintretende Luft wird am einfachsten durch eine vorgelegte Waschflasche mit conc. Schwefelsäure von Feuchtigkeit befreit. Um ein Zerstäuben der oft äußerst leichten und feinen Moorsubstanz zu verhindern, empfiehlt es sich, die Gefäße gegen den eintretenden Luftstrom durch eine entsprechend angebrachte Glasplatte zu schützen. Die trockne Substanz muß in bedeckter Schale möglichst schnell gewogen werden, da sie äußerst hygroskopisch ist; auch ist es nötig, während des Trocknens den Inhalt der Schale wiederholt umzurühren, da selbst bei sehr dünner Lage die oberste Schicht das Austrocknen der unteren verlangsamt.

Ob bei der Analyse unter Umständen von diesem allein genauen aber etwas umständlichen Verfahren abgewichen werden darf, so daß dasselbe z. B. durch Trockensubstanzbestimmungen bei höherer Temperatur im Luftbad oder Wasserstoffstrom ersetzt wird, hängt von dem Zweck derselben ab. Handelt es sich lediglich darum, einen Moorboden auf seinen Vorrat an Pflanzennährstoffen zum Zwecke der Empfehlung von Kultivierungsmaß-

[3]) K. Virchow: Landw. Jahrb. 9, 1880. S. 1022.

Digitized by Google

nahmen zu untersuchen, so wird man sich meist mit einer zwar etwas weniger genauen, aber einfacher und schneller auszuführenden Wasserbestimmung begnügen dürfen.

2. Veraschung.

Für die Analyse auf mineralische Bestandteile wird der Moorboden stets verascht. Die neueren Untersuchungen, welche darüber Auskunft liefern sollen, in welcher Verbindungsform die Moorbestandteile im ursprünglichen Moor enthalten sind, stehen noch im Anfang ihrer Entwicklung und die Ergebnisse sind noch nicht analytisch verwertbar; dieselben können natürlich nur an der unveränderten, unter Umständen allenfalls getrockneten Moorsubstanz angestellt werden.

Die Veraschung wird am besten in einer möglichst flachen geräumigen Platinschale ausgeführt, das Glühen durch einen Bunsenbrenner mit Sternaufsatz (Flammenverbreiter) bewerkstelligt. Die Hitze soll dunkle Rotglut nicht überschreiten. Gegen das Ende der Veraschung muß häufig mit einem Platindraht oder -Spatel umgerührt werden, weil die Kohleschicht auf der Oberfläche der Asche sonst schwer verbrennt.

Die Moorasche ist äußerst hygroskopisch und daher möglichst schnell mit einer Platte bedeckt zu wägen. Die Exsiccatoren müssen gut functionieren, in einem schon längere Zeit benutzten zieht Moorasche wie auch trockne Moorsubstanz Wasser an.

Betreffs der bei Bestimmung gewisser leicht sich verflüchtigender Bestandteile, Chlor, Kalium, zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln bei Herstellung der Asche gelten die für Pflanzen (vergl. „Pflanzenasche") gültigen Regeln.

Die mehr oder weniger stark mit Sand, Thon oder Kalk vermischten Moorböden werden in derselben Weise behandelt.

Soll die Analyse eines Moorbodens lediglich die nötigen Anhaltspunkte für die Beurteilung seiner Kulturfähigkeit liefern, so wird nach dem an der Moor-Versuchsstation üblichen Verfahren die Asche gewogen, mit conc. Salzsäure von 1,135 spez. Gew., unter Zusatz von wenig Salpetersäure gekocht, zur Trockne verdampft, der Rückstand nach dem Überführen der Kieselsäure in die unlösliche Form mit Salzsäure aufgenommen, filtriert und das Unlösliche, sowie im Filtrate Kalk und Phosphorsäure bestimmt.

In der lufttrocknen Substanz wird der Stickstoff und behufs Umrechnung des Analysenergebnisses auf Trockensubstanz die Feuchtigkeit ermittelt.

Von einer Bestimmung des Kalis wird seitens der Moor-Versuchsstation meistens abgesehen, da die Menge desselben in der überwiegenden Anzahl der Moore so gering ist, daß sie bei der Düngung unberücksichtigt bleiben kann. In besonderen Fällen, z. B. wenn das Moor auf kalireichem Untergrund aufgewachsen ist, oder wenn ein solcher Untergrund selbst zur Bedeckung bei Deckkulturen verwendet werden soll, wird eine Bestimmung des Kalis ausgeführt, da derartige Moorschichten bisweilen so reich daran sind, daß die Kalidüngung ermäßigt werden kann.

Die vollständige Analyse der Moorbodenasche weicht nicht von den bei Mineralböden bzw. Pflanzenaschen gebräuchlichen Methoden ab.

Digitized by Google

3. Bestimmung einzelner Bestandteile.

a) Stickstoff. Der Stickstoffgehalt des Moorbodens wird nach der von Wilfarth modificierten Kjeldahl'schen Methode durch Kochen mit conc. Schwefelsäure unter Zusatz von metallischem Quecksilber bestimmt. Bei sandfreien Moorböden pflegen 2 g der lufttrocknen Masse für die Bestimmung auszureichen, bei sandhaltigen (anmoorigen) Moorböden wird entsprechend mehr (5—10 g) nötig sein. Das Überschäumen im Anfang wird durch vorsichtiges Erhitzen und Zusatz eines Körnchens (stickstofffreien) Paraffins verhindert (vergl. auch S. 39).

b) Schwefel. Die Bestimmung des Schwefels nach der von M. Fleischer angegebenen Methode ist S. 43 behandelt.

c) Pflanzenschädliche Stoffe. Das Auffinden und die quantitative Bestimmung derselben im Moore selbst ist bisweilen mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Die Methode wird in einem besonderen Kapitel über die Untersuchung der Untergrundsande weiter unten erörtert werden.

d) Bestimmung der Absorption wichtiger Pflanzennährstoffe durch den Moorboden. Das Verfahren ist im wesentlichen demjenigen bei mineralischen Bodenarten gleich[4]). Besonders zu beachten ist nur folgendes: Wegen der großen wasserhaltenden Kraft des Moorbodens darf man nicht mit zu kleinen Mengen der Nährstofflösungen arbeiten, um nach Beendigung der Absorption eine für die Untersuchung genügende Menge von Flüssigkeit zu erhalten.

Bei der Berechnung der Ergebnisse ist es unerläßlich, den Wassergehalt der verwendeten Moorproben zu berücksichtigen, widrigenfalls man zu durchaus falschen Schlüssen gelangt.

Im übrigen sei auf das betreffende Kapitel bei der Untersuchung der Mineralböden S. 49 verwiesen.

IV. Berechnung der Analyse und Verwertung derselben zur Beurteilung der Güte eines Moorbodens.

Die Analyse wird am besten auf Procente der vollkommen trocken gedachten Moorsubstanz berechnet und dann auf Grund der Volumgewichtsbestimmung ermittelt, wie viel von den betreffenden Pflanzennährstoffen in einem bestimmten Bodenvolum, z. B. auf einer Fläche von einem Hektar, in der Oberflächenschicht von 0 bis 20 cm oder in einer gleich mächtigen Schicht der tieferen Lagen vorhanden ist. Durch den Vergleich mit Moorböden von anerkannter Fruchtbarkeit wird dann ein gewisses Wertmaß für

[4]) A. König: Über das Absorptionsvermögen humoser Medien. Landw. Jahrb. 11, 1882. S. 1. Landw. Vers.-Stat. 26, 1881. S. 400.

Derselbe: Der Einfluß des Wassergehaltes lufttrocken verwandter Böden auf die Berechnung des Resultates bei Absorptionsversuchen. Journal f. Landwirtschaft 30, 1882. S. 337.

Digitized by Google

die gerade vorliegenden Moorflächen und brauchbare Anhaltspunkte für Kultivierungsvorschläge gewonnen.

Die Untersuchungen der Moor-Versuchsstation haben, wie schon oben erwähnt wurde, gezeigt, daß der Kalkgehalt der verschiedenen Moorbodenarten ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal bietet.

Es lassen sich hiernach die Moore in zwei Hauptgruppen trennen, erstens in solche mit weniger als 0,5 %, zweitens in solche mit mehr als 2,5 % Kalk, auf trockne Moorsubstanz, frei gedacht von zufälligen Bestandteilen berechnet. Zu der ersten, der Gruppe der kalkarmen Moore, zählen unter anderen die sog. Hochmoore oder Haide-Moostorf-Moore, zu der Gruppe der kalkreichen Moore die allgemein als graswüchsige (Grünlands- oder Niederungs-)Moore bezeichneten. Die zwischen den ausgesprochenen Hochmooren und graswüchsigen Mooren stehenden Moorbildungen, zu denen eine große Anzahl der süddeutschen Moore, die Mehrzahl der Gebirgsmoore, ebenso z. B. die Moore der schwedischen Provinz Smaland gehören, weisen in der Regel nicht nur einen höheren Kalk- und Stickstoffgehalt, sondern auch einen weit besseren Zersetzungszustand auf, als die Haide-Moostorf-Moore.

Für diese verschiedenen Moorarten ist die Art der landwirtschaftlichen Nutzbarmachung eine durchaus verschiedene. Die Analyse läßt zunächst mit Sicherheit erkennen, welche Moorbodenart vorliegt.

Folgende Zusammenstellung aus einer großen Anzahl von Analysen berechneter Durchschnittszahlen, welche einem Aufsatz von M. Fleischer[5]) entnommen sind, giebt über die Zusammensetzung der häufiger vorkommenden Moorbodenarten Aufschluß.

In 100 Teilen Trockensubstanz sind enthalten:

Haide-Moos-Moore.	Stickstoff	Kali	Kalk	Phosphorsäure	1 cbm frisches Moor enthält Trockensubstanz
Haidehumus	1,2	0,05	0,35	0,10	120 kg
Moostorf	0,8	0,03	0,25	0,04	90 „
Graswüchsige Moore	2,5	0,10	4,00	0,25	250 „
In der Mitte stehende Moore	2,0	0,10	1,00	0,20	180 „

Wie aber schon oben auseinander gesetzt wurde, geben die procentischen Zahlen keine genügende Vorstellung von den Vorräten an Pflanzennährstoffen in den verschiedenen Moorböden; diese erhält man erst, wenn man mit Hülfe des Volumgewichtes berechnet, wie viel z. B. in der obersten Schicht von 20 cm, welche zunächst für die Pflanze als Kulturschicht in Betracht kommt, an den betreffenden Nährstoffen auf 1 ha Fläche vorhanden ist. Es ergiebt sich dann folgendes:

Auf 1 ha Fläche bis zu 20 cm Tiefe sind vorhanden:

	Stickstoff	Kali	Kalk	Phosphorsäure
Haidehumus	2880 kg	100 kg	840 kg	240 kg
Moostorf	1450 „	54 „	450 „	72 „
Graswüchsige Moore	12500 „	500 „	20000 „	1250 „
In der Mitte stehendes Moor	7200 „	72 „	3600 „	720 „

[5]) M. Fleischer, Unsere Moore und ihre landwirtschaftliche Verwertung. Mentzel und v. Lengerke's landwirtsch. Kalender 1888, S. 31.

Digitized by Google

Zum Vergleich mögen noch die folgenden Angaben dienen:

Zusammensetzung einiger typischer Bodenarten nach Untersuchungen der Moor-Versuchsstation[6]):

Boden	100 kg trocknen Bodens enthalten:								
	Organische Stoffe kg	Stickstoff kg	Kali kg	Kalk kg	Magnesia kg	Eisenoxyd u. Thonerde kg	Phosphorsäure kg	Schwefelsäure kg	Kohlensäure kg
Humoser Haidesand									
Sandhaidefläche in der Arbeiterkolonie Lorstedt bei Bremerhaven	5,22	0,16	0,05	0,03	0,04	?	0,02	?	—
Cujavischer Boden (dunkel)									
Rittergut Lachmirowitz, Kreis Inowrazlaw	2,39	0,16	0,24	0,95	0,44	3,14	0,09	0,07	0,43
Weser-Marschboden									
Aus der Nähe von Bremerhaven . . .	8,54	0,26	0,70	5,72	1,63	9,20	0,20	0,17	4,63
Niederungsmoor aus dem Drömling (unkultiviert)									
Rittergut Cunrau (obere Schicht), Torfstich	82,56	3,23	0,05	5,96	0,19	3,31	0,25	1,51	—
Hochmoorboden durch Brennkultur ausgenutzt (unkultiviert)									
Hellweger Moor, Kreis Achim, Moorkolonie Hintzendorf	91,47	1,06	0,06	0,27	0,19	0,79	0,09	0,22	—
Hochmoorboden in alter Kultur (ohne Sand)									
Hellweger Moor, Kreis Achim, Moorkolonie Giersdorf	83,98	1,38	0,07	0,59	0,35	0,91	0,16	0,30	—
Ausgetorfter Hochmoorboden (unkultiviert)									
Lilienthaler Hochmoor, Kreis Osterholz, Moorkolonie Wörpedorf	99,63	0,99	0,07	0,24	0,28	0,23	0,05	0,27	—
Ausgetorfter Hochmoorboden (mit Sand kultiviert)									
Lilienthaler Hochmoor, Moorkolonie Wörpedorf	34,47	0,69	0,06	0,27	0,09	0,75	0,11	0,18	—

Aus einer anderen an demselben Orte gegebenen Zusammenstellung über die Mengen von wichtigen Pflanzennährstoffen in 1 cbm der natürlichen Böden ist die folgende Tabelle berechnet worden, welche angiebt, wie viel Kilogramm Stickstoff, Kali, Kalk und Phosphorsäure in einer 20 cm mächtigen Oberflächenschicht von 1 ha Fläche vorhanden sind.

[6]) M. Fleischer, Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur im deutschen Reich 7. 1889. No. 17, S. 205.

Digitized by Google

Bodenarten.	N kg	K_2O kg	CaO kg	P_2O_5 kg
Humoser Haidesand (Sandhaidefläche in der Arbeiter-Kolonie Lorstedt b. Bremerhaven)	4000	1200	800	600
Cujavischer Boden (dunkel), Rittergut Lachmirowitz, Kr. Inowrazlaw	5000	7600	30000	2800
Weser Marschboden aus der Nähe von Bremerhaven	4200	11200	92200	3200
Niederungsmoor aus dem Drömling (unkultiv.), Rittergut Cunrau (obere Schicht, Torfstich)	16200	200	29800	1200
Hochmoorboden durch Brennkultur ausgenützt (unkultiviert), Hellweger Moor, Kreis Achim, Moorkolonie Hinzendorf	3000	200	800	120
Hochmoorboden in alter Kultur (ohne Sand), Hellweger Moor, Kreis Achim, Moorkolonie Giersdorf	4400	200	1800	600
Ausgetorfter Hochmoorboden (unkultiviert), Lilienthaler Hochmoor, Kreis Osterholz, Moorkolonie Worpedorf	1800	200	400	200
Ausgetorfter Hochmoorboden (mit Sand kultiviert, alte Kultur), Lilienthaler Hochmoor Osterholz, Moorkolonie Wörpedorf	3400	400	2200	800

Mit Hülfe dieser Zahlen wird sich jeder Moorboden auf Grund der durch die Analyse und das Volumgewicht gewonnenen Daten seiner Zusammensetzung nach charakterisieren und annähernd auf seinen landwirtschaftlichen Wert beurteilen lassen. Auf die einzelnen Arten der Meliorierung, welche bei den erwähnten Moorbodenarten eine durchaus verschiedene ist, kann hier nicht näher eingegangen werden; bezüglich derselben sei auf die schon mehrfach erwähnte Schrift von M. Fleischer sowie die übrigen Veröffentlichungen der Moor-Versuchsstation verwiesen.

Wiederholt wurde schon betont, daß bei der Beurteilung der Güte eines Moorbodens nicht weniger wie die chemische Zusammensetzung der Zersetzungszustand Beachtung verlangt, da derselbe die Kulturfähigkeit in hohem Grade beeinflußt. Derselbe pflegt bei kalkreichen Mooren weit günstiger zu sein, als bei kalkarmen; in den erstgenannten gehen die chemischen Umsetzungen, namentlich die Bildung von Kohlensäure und Salpetersäure, wie die von der Moor-Versuchsstation ausgeführten Untersuchungen zeigen, mit unvergleichlich viel größerer Energie vor sich als in den letzteren.

Endlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß neben den chemischen und physikalischen Bodeneigenschaften noch eine ganze Reihe landwirtschaftlicher und technischer Gesichtspunkte, namentlich die Lage, die Mächtigkeit, die Wasserverhältnisse in Betracht zu ziehen sind, um ein abschließendes Urteil über die Kulturwürdigkeit von Moorflächen zu erlangen.

Digitized by Google

V. Untersuchung der Materialien zur Bedeckung des Moorbodens bei der Anlage von Deckkulturen nach Rimpau's System („Dammkultur").

Als Bedeckungsmaterial für den Moorboden dient der Mineralboden aus dem Untergrund oder aus der Umgebung des Moores. In der Mehrzahl der Fälle handelt es sich dabei um Sand- oder Kiesböden mit oder ohne einen Gehalt an kohlensaurem Calcium, nicht selten aber auch um kalkfreie oder kalkhaltige Thonböden oder um Wiesenmergel (sog. Wiesenkalk).

Das Urteil, ob dieser oder jener Boden ein geeignetes Bedeckungsmaterial abgiebt, stützt sich im wesentlichen auf die Beobachtung der folgenden Eigenschaften:

Farbe
Gehalt an thonigen Beimengungen
" " kohlensaurem Calcium
" " Feldspatteilchen
" " organischen Stoffen
" " Eisenoxyd- und Eisenoxydulverbindungen,
" " schädlichen Bestandteilen (Schwefeleisen und dessen Oxydationsprodukte, schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure);

außerdem auf die Ermittlung der Körnigkeit und des Gehaltes an kiesigen Beimengungen und deren Charakterisierung bei Sandböden, der Zähigkeit und des Sandgehaltes bei Thonböden.

Um über die Körnigkeit eines Sandes Aufschluß zu erhalten, empfiehlt es sich, die etwa vorhandenen thonigen Teilchen durch Abschlämmen zu entfernen. Man verfährt dabei zweckmäßig in der Weise, daß man in einem cylindrischen nicht zu niedrigen Gefäße eine Probe Sand mit Wasser stark aufrührt, den Sand sich absetzen läßt, den Thon, soweit er in dem Wasser aufgeschwemmt ist, mit demselben abgießt. Durch Wiederholung des Verfahrens erhält man den Sand bald genügend thonfrei, um sich betreffs seiner Körnigkeit keinen Täuschungen auszusetzen. Benutzt man stets ziemlich gleich große Gefäße und gleiche Wassermengen, so lassen sich die einzelnen Sande sehr gut mit einander vergleichen, und man gewinnt bei einiger Übung durch dieses schnell auszuführende einfache Verfahren ein genügend sicheres Urteil, ob der Sandboden als grob-, mittel-, feinkörnig oder als fein- bis mittelkörnig oder mittel- bis feinkörnig u. s. w. zu bezeichnen sei.

Ein Gehalt an Kies oder Steinen verdient wegen der vielleicht daraus sich ergebenden Schwierigkeiten bei der Bearbeitung und wegen des Einflusses auf die Kapillarität der mineralischen Decke Beachtung, ebenso die Gegenwart größerer Mengen organischer Stoffe wegen der durch dieselben verursachten dunklen Färbung.

In der Regel beschränkt man sich auf eine qualitative Untersuchung. Wo quantitative Bestimmungen einzelner Bestandteile (kohlensaures Calcium, Kali, Phosphorsäure) wünschenswert erscheinen, wird nach den üblichen Methoden verfahren.

Digitized by Google

Bezüglich der Brauchbarkeit eines Bedeckungsmaterials läßt sich im übrigen keine allgemein gültige Schablone geben, in jedem besonderen Falle kann nur aus einer Reihe von Erwägungen und Beobachtungen verschiedener Art das richtige Urteil gewonnen werden. Zum Teil ist z. B. die Verwendung davon abhängig, welche Kulturart beabsichtigt wird, wie die Entwässerungsverhältnisse sich gestalten, welche Früchte im besondern gebaut werden. Allgemein gültig ist nur, daß die vorliegenden Erfahrungen nicht zu Gunsten des einen oder anderen Bedeckungsmaterials sprechen; sie lehren nur, daß für Moore von gewisser Beschaffenheit dieses oder jenes Bedeckungsmaterial besonders brauchbar ist, ohne die Verwendung eines andern auszuschließen.

Die Untersuchung der Bedeckungsmaterialien auf pflanzenschädliche Stoffe erfordert eine eingehende Besprechung. Als solche sind bis jetzt Schwefeleisen und die Oxydationsprodukte desselben, schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure gefunden worden. Sie können außer in den mineralischen Untergrundschichten auch in den tieferen Moorschichten vorkommen (vgl. o. S. 92). Die Methoden für den Nachweis derselben sind jedoch in beiden Fällen dieselben.

Äußere Merkmale für das Vorhandensein von Schwefeleisen giebt es nicht. Die Tiefe, in welcher es vorkommt, kann sehr verschieden sein, es wurde bei einem ganz flachen Moorstand von 25—30 cm wie auch in größerer Tiefe von 75 cm und mehr gefunden.

Besonders ist die Übergangsschicht zwischen Moor und Sand darauf zu untersuchen. Sehr erschwerend für die Auffindung desselben ist der Umstand, daß es nesterweise vorkommt. Die Probenahme muß daher mit großer Vorsicht und an möglichst vielen Stellen des Untergrundes vorgenommen werden. Wegen der hieraus sich ergebenden Schwierigkeiten einer ganz sicheren Probenahme wird stets seitens der Moor-Versuchsstation von der Verwendung von Untergrundsanden abgerathen, in welchen qualitativ irgend erhebliche Mengen von Schwefeleisen bzw. schwefelsaurem Eisenoxydul nachweisbar sind. Für die Ermittlung der pflanzenschädlichen Stoffe wurden an der Moor-Versuchsstation die folgenden Methoden ausgearbeitet[7]):

a. Qualitativer Nachweis.

α. Wasserlösliches Eisenoxydul. Die Moor- oder Sandprobe wird in einem Becherglässchen etwa mit dem doppelten Volumen Wasser übergossen, eine Messerspitze voll fein zerriebenen roten Blutlaugensalzes zugesetzt und nach dem Umrühren mit einem Glasstab 24 Stunden stehen gelassen. Ist bis dahin keine Blaufärbung eingetreten, so ist sicher kein Eisensulfat vorhanden. Bei Gegenwart desselben entstehen entweder an der Oberfläche der festen Masse oder an einzelnen häufig von außen sichtbaren Stellen, an Holzresten und dergl. blaue oder bläuliche Färbungen. Die bei Sandproben sehr deutliche Reaktion ist bei den dunkel gefärbten Moorproben schwieriger zu erkennen. Die Sicherheit der Reaktion wurde durch entsprechende Kontrollversuche erhärtet.

[7]) M. Fleischer, Landw. Jahrb. 15, 1886, S. 30.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Digitized by Google

Bei Gegenwart von kohlensauren Salzen (kohlensaurem Calcium) wird, wenn aus Schwefeleisen durch Oxydation schwefelsaures Eisenoxydul entsteht, bald eine Umsetzung eintreten und falls die Mengen der kohlensauren Salze ausreichen, alles Eisensulfat in Carbonat zu verwandeln, kein wasserlösliches Eisenoxydul nachzuweisen sein.

β. Schwefeleisen. Nach den vorliegenden Untersuchungen[8]) hat das in den Mooren vorkommende Schwefeleisen die Zusammensetzung FeS_2 und die Form des Wasserkieses, welcher sich bei Gegenwart von Wasser und Luft leicht in schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure umsetzt. Daneben sollen sich andere, schwerer zersetzbare Schwefeleisenverbindungen, wenn auch seltener, finden.

Der qualitative Nachweis des Schwefeleisens stützt sich darauf, daß dasselbe bei heftigem Glühen unter Luftzutritt allen Schwefel in Form von schwefeliger Säure bzw. Schwefelsäure abgiebt und daß selbst sehr geringe Mengen schwefeliger Säure durch den Geruch mit Sicherheit sich erkennen lassen.

Die fragliche Probe wird in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel auf einem Gebläse zum Glühen erhitzt, dann schnell in eine eiserne Pfanne ausgeschüttet und zur Nase geführt. Kleine Mengen schwefeliger Säure werden an dem scharfen stechenden Geruch sofort erkannt.

Sind in der Probe kohlensaure oder humussaure Salze vorhanden, so wird ein Teil der entstandenen Säure von den Basen derselben zurückgehalten werden. Aber unter Umständen tritt selbst bei einem großen Überschuß von kohlensaurem Calcium wie z. B. in schwefelkieshaltigen Mergeln beim Glühen eine starke Entwicklung von schwefeliger Säure auf, vielleicht, weil die Mischung von kohlensaurem Calcium und Schwefeleisen nicht innig genug ist, um alle schwefelige Säure festzuhalten. Wässerige Auszüge geben dann keine Reaktion auf Eisenoxydul. Ein derartiges kalkreiches Deckmaterial kann ohne Bedenken verwendet werden, da in dem vorhandenen kohlensauren Calcium zugleich ein Mittel, die etwa aus Schwefelkies entstehende Schwefelsäure unschädlich zu machen, geboten ist. Es empfiehlt sich daher, neben der Prüfung auf wasserlösliches Eisenoxydul und Schwefeleisen stets die auf Kohlensäure vorzunehmen.

b. Quantitative Bestimmung der pflanzenschädlichen Stoffe.

Um die Zersetzungsprodukte des Schwefeleisens, schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure der Menge nach zu bestimmen, werden die Proben mit Wasser extrahiert und die in den wässerigen Auszügen gelösten Bestandteile ermittelt. In denselben sind stets vorhanden: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Chlor, bisweilen geringe Mengen Kieselsäure und Eisenoxydul, in den wässerigen Extrakten aus Moor zudem noch gelöste organische Substanzen. Aus den mit schädlichen und unschädlichen

[8]) M. Maercker, Zeitschrift des landw. Vereins der Provinz Sachsen 1874 No. 2 u. 3 S. 64ff.
W. Th. Oßwald, Landw. Jahrb. 6, 1877. S. 391ff.
K. Virchow, Landw. Jahrb. 9, 1880. S. 1034.
M. Fleischer, Landw. Jahrb. 15, 1886. S. 50ff.

Digitized by Google

Sanden seitens der Moor-Versuchsstation angestellten vergleichenden Untersuchungen geht hervor, daß man zu durchaus sicheren Ergebnissen gelangt, wenn man das Chlor als an Natrium bezüglich Kalium, den Rest der Alkalien, Kalk und Magnesia an Schwefelsäure gebunden berechnet; die übrig bleibende Schwefelsäure ist dann an Eisenoxydul gebunden oder in freiem Zustand zugegen. Die in den Wasserauszügen aus unschädlichen Sanden vorhandenen Basen reichen aus, um die vorhandene Säure zu neutralisieren, in den schädlichen waren nach Bindung der Alkalien und alkalischen Erden noch mehr oder weniger beträchtliche Mengen Schwefelsäure an Eisenoxydul gebunden oder in freiem Zustand vorhanden.

Wenn zwar bei den Extrakten aus Moorproben wegen der in der Lösung vorhandenen humussauren Salze die Menge der nach der angegebenen Methode gefundenen freien oder an Eisenoxydul gebundenen Schwefelsäure zu niedrig gefunden wird, weil die Basen der humussauren Salze als an Schwefelsäure gebunden berechnet werden, so dürfte kaum dem praktischen Wert der Methode dadurch Abbruch geschehen, da anzunehmen ist, daß die humussauren Alkalien oder Erdsalze sich mit dem schwefelsauren Eisenoxydul im Boden bald zu humussaurem Eisenoxydul und Sulfaten der Alkalien, des Kalkes, der Magnesia umsetzen und dadurch die nach obiger Berechnung nicht gefundene Menge freier oder an Eisenoxydul gebundener Schwefelsäure ganz oder größtenteils unschädlich wird. Der Fehler fällt beim Vorhandensein größerer Mengen schädlich wirkender Schwefelsäure übrigens kaum in's Gewicht.

Quantitative Bestimmung des Schwefeleisens. Dieselbe wird nach der S. 43 beschriebenen Methode von M. Fleischer ausgeführt. Es empfiehlt sich, beim Glühen von Moorproben im Glasrohr die Luft durch reinen Sauerstoff zu ersetzen, um eine vollkommene Verbrennung zu erzielen; andernfalls kann mangels Sauerstoffs ein Teil des Schwefelmetalls unzersetzt bleiben.

Schließlich kann man, um sich von der Unschädlichkeit eines Bedeckungsmaterials zu überzeugen, einen Keimversuch in demselben anstellen. Pflanzenschädliche Stoffe machen sich bald durch das Absterben der jungen Pflänzchen in charakteristischer Weise bemerkbar.

Durch entsprechende Mengen kohlensauren Calciums gelingt es, die aus Schwefeleisen herstammenden pflanzenschädlichen Stoffe unwirksam zu machen.

Untersuchung von Gesteinen und deren Verwitterungsprodukten.

Für die Untersuchung der Gesteinsarten und deren Verwitterungsprodukte lassen sich kaum allgemein anzuwendende Methoden angeben. Dieselben richten sich einerseits nach der Art des Gesteins, andererseits nach dem Zweck der Untersuchung.

Soll durch die Untersuchung nur der landwirtschaftliche Nutzungswert der Gesteine und deren Verwitterungsprodukte ermittelt werden, so verfährt man im allgemeinen wie bei der Untersuchung der mineralischen Bodenarten.

Digitized by Google

Handelt es sich um eine einfache Bausch-Analyse, durch welche die einzelnen Bestandteile des Gesteins bestimmt werden sollen, so verfährt man wie folgt:

1. Aufschließung mit kohlensaurem Kalium-Natrium.

Ein Teil des sehr feingeriebenen Minerals (1—3 g) wird mit der 4fachen Menge von kohlensaurem Kalium-Natrium — Gemisch von 13 Teilen wasserfreiem, kohlensaurem Kalium und 10 Teilen wassenfreiem, kohlensaurem Natrium — in einem geräumigen Platintiegel mittelst eines Platinspatels innig vermengt, anfänglich gelinde, dann im Gebläse solange erhitzt, bis die Masse ruhig fließt und keine Blasen mehr wirft.

Die erkaltete Schmelze (event. mit Tiegel)[1]) wird in einem Becherglase mit der 10—15fachen Menge Wasser unter Erwärmen aufgeweicht, dann unter Bedecken des Becherglases mit einem Uhrglase mit Salzsäure (event. unter Zusatz von etwas Salpetersäure) im Überschuß versetzt, so lange damit stehen gelassen, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, dann in eine Porzellan-Schale gespült, in dieser auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure noch einige Zeit im Luftbade erwärmt. Der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die abgeschiedene Kieselsäure filtriert, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Das salzsaure Filtrat wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in aliquoten Teilen die Basen: Eisenoxyd, Thonerde, Mangan, Kalk, Magnesia 2c. nach den S. 26—29 unter „Boden" angegebenen Methoden bestimmt. Die Alkalien können selbstverständlich in dieser Lösung nicht bestimmt werden; für deren Bestimmung bedarf es

2. der Aufschließung mit Flußsäure.

Je nach dem Gehalt an Alkali-Silikaten werden 1 bis 10 g des äußerst feinzerriebenen Gesteins mit Flußsäure aufgeschlossen und weiter behandelt, wie unter „Boden" S. 34 beschrieben ist.

3. Aufschließung mit kohlensaurem Barium oder Bariumhydroxyd, Salzsäure 2c.

Wenn man die doppelte Aufschließung, einerseits mit kohlensaurem Kalium-Natrium, andererseits mit Flußsäure umgehen will, so pflegt man auch mit kohlensaurem Barium oder Bariumhydroxyd aufzuschließen, weil sich die so erhaltene Schmelze, sowohl zur Bestimmung der Kieselsäure, als sämtlicher Basen verwenden läßt.

Jedoch bedarf es zur Aufschließung mit letzteren einer sehr hohen Temperatur, welche nur mit einem guten Gasgebläse, einem Sefström'schen Ofen 2c. erreicht werden kann.

Das sehr fein zerriebene und bei etwa 200° C. getrocknete Gestein wird mit der 5fachen Menge von kohlensaurem Barium in einem geräumigen Platintiegel oder der 4fachen Menge Bariumhydroxyd in einem

[1]) Wenn man den noch fast glühenden Tiegel auf eine kalte, dicke, blanke Eisenplatte stellt, gelingt es in der Regel, den geschmolzenen Kuchen als Ganzes aus dem Tiegel zu entfernen; man braucht in diesem Falle anhängende Teilchen nur mit warmem Wasser aufzuweichen und in die Schale zu spülen.

Digitized by Google

Silbertiegel innig vermengt und bis zum ruhigen Schmelzen der Masse erhitzt.

Die Abscheidung der Kieselsäure erfolgt wie unter Nr. 1; das salzsaure, von der Kieselsäure befreite Filtrat dagegen wird unter Vermeidung eines größeren Überschusses nach und nach mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom ausgefällten Bariumsulfat abfiltriert, das Filtrat hiervon incl. Waschwasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in aliquoten Teilen desselben die Basen nach den unter „Boden" S. 26—31 angegebenen Methoden bestimmt.

Anm. Aus der so gefundenen Zusammensetzung des ganzen Gesteins lassen sich oftmals annähernd die procentischen Verhältnisse der einzelnen Mineralien (Gehalt an Quarz, Feldspat, Glimmer, Augit, Hornblende 2c.) berechnen, wie dieses unter „Boden" S. 36 beschrieben ist. Hierbei empfiehlt sich, wenn ein Gemisch verschiedener Mineralien vorliegt, diese mechanisch nach S. 22 zu trennen und als solche zu bestimmen.

Bei Untersuchung der Gesteine ist außer der vorstehenden Bausch-Analyse noch folgendes zu beachten:

Manche Silikate, wie die wasserhaltigen **Zeolithe**, werden schon durch heiße conc. Salzsäure zersetzt und kann letztere mit gutem Erfolg bei der Untersuchung von zeolithartigen, krystallinischen Gesteinen wie z. B. von Basalt, Phenolith, vulkanischen Laven 2c. verwendet werden.

Andere Silikate, wie **Magnesiumglimmer**, werden von heißer conc. Salzsäure nur wenig, dagegen mehr oder weniger stark von heißer conc. Schwefelsäure angegriffen, z. B. giebt mancher noch unverwitterter, glimmerreicher Sandstein an kochende conc. Salzsäure kaum eine Spur von Magnesia ab, während beim Erhitzen des Gesteinspulvers (oder des Rückstandes von der Behandlung mit heißer Salzsäure) mit conc. Schwefelsäure eine merkliche Menge Magnesia in Lösung geht. In diesem Falle kann man aus der gefundenen Magnesia durch Multiplikation mit 3,355 annähernd die Menge des vorhandenen Magnesiumglimmers berechnen.

4. Bestimmung des Quarzgehaltes.

Nach A. Müller[2]) hat man in der Digestion mit Phosphorsäurelösung bei bestimmter Temperatur ein geeignetes Mittel, direkt den Quarzgehalt der Ackererden und gemischten Gesteine quantitativ zu bestimmen, indem hierbei alle Silikate unter gallertartiger Abscheidung der Kieselsäure zersetzt werden, der Quarzsand aber keine Veränderung erleidet, wenn die Digestion nicht eine zu lange und die Temperatur nicht eine zu hohe ist.

Man bedient sich am besten einer syrupartigen Phosphorsäure, welche durch Abdampfen auf 33—37% aus officineller Säure von 1,13 bis 1,18 spez. Gewicht dargestellt wird. Säure, welche über diesen Gehalt eingedampft ist, hat das Unangenehme an sich, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt und also vor der Anwendung erwärmt werden muß.

Das aufzuschließende Gestein muß fein gepulvert werden, braucht jedoch nicht geschlemmt zu sein. Je nach dem Gehalt an Silikaten bedarf es

[2]) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 98. S. 14.

Digitized by Google

einer verschieden großen Menge Phosphorsäurehydrat, für 0,5 bis 1 g des Materials wenigstens 15 bis 20 g. Sonst verdickt sich die Masse zu sehr durch die abgeschiedene kleisterartige Kieselsäure. Man erhitzt die Masse in einem Platinschälchen in einem geeigneten Apparate (Luftbad 2c.) bis auf 190 bis 200° C. und digeriert bei dieser Temperatur unter fleißigem Umrühren mit einem Platinspatel 5 bis 6 Stunden lang. Hierauf wird die erkaltete Schmelze successive und unter wiederholter Sedimentation und Dekantierung mit Wasser und einprocentiger Natronlauge ausgekocht, der Bodensatz auf einem Filter gesammelt und der Quarz mit Säure, Alkali, Säure und Wasser rein gewaschen.

Bei eisen- und thonreichen Objekten ist es gut, der ersten Natronlauge etwas Seignettesalz zuzusetzen. Das Trübfiltrieren verhindert man durch Auswaschen der kieselsäurehaltigen Natronlauge mit reiner Sodalösung, der Säure-Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon. Der Quarzrückstand nimmt bei einer wiederholten mehrstündigen Digestion mit Phosphorsäure nur sehr unbedeutend an Gewicht ab. Derselbe wird mittelst Mikroscop und durch Verflüchtigung im Flußsäure-Apparat auf Reinheit geprüft. Man kann auch natürliche Bodenarten nach dieser Methode auf Gehalt an Quarzsand untersuchen; nur ist es in diesem Falle notwendig, erst die organische Substanz (Humus) zu entfernen und eine noch etwas größere Menge von Phosphorsäure anzuwenden.

5. Bestimmung der kohlensauren Verbindungen.

Sind dem Gestein kohlensaure Salze beigemengt, so lassen sich diese durch Behandeln mit Essigsäure, unter Umständen auch mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure entfernen, ohne daß die sonstigen Gemengteile eine Veränderung erleiden. Die Menge der kohlensauren Salze erfährt man durch eine Bestimmung der in der saueren Lösung vorhandenen Basen (durchweg Kalk, Magnesia, Eisenoxydul 2c.), wobei der unter „Boden“ S. 26—29 beschriebene Gang innegehalten werden kann.

6. Bestimmung der Schwefelverbindungen.

Bei Gegenwart von Schwefelmetallen bestimmt man die Menge des Schwefels entweder durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Substanz mit 6 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat und 4 Teilen reinem Salpeter, oder auf nassem Wege durch Vermengen der fein gepulverten Substanz mit chlorsaurem Kalium und Zusatz von conc. Salzsäure in kleinen Portionen.

Vergl. unter „Boden“ S. 42.

7. Bestimmung des Eisenoxyduls.

Zur Bestimmung des Eisenoxyduls genügt in den meisten Fällen eine Aufschließung des fein gepulverten Gesteins mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren; bei sehr schwer zersetzbaren Silikaten erhitzt man die sehr fein gepulverte Substanz mit reiner Flußsäure und mäßig verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren von böhmischem Kaliglas. Die erhaltene schwefelsaure Lösung wird nach S. 26 mit Kaliumpermanganat titriert. Um bei der letzten Aufschließungsmethode recht genaue

Digitized by Google

Resultate zu erhalten, werden in einer 2. Probe gleiche Mengen Flußsäure und Schwefelsäure für sich allein in einer gleichen Glasröhre genau so behandelt, die zur Rotfärbung dieser Flüssigkeit erforderliche Menge Kaliumpermanganat ermittelt und von der ersten für das aufgeschlossene Gestein gefundenen Menge abgezogen.

Vergl. auch die Eisenoxydul-Bestimmung im „Boden" S. 44.

8. Bestimmung der Verwitterbarkeit.

Die größere oder geringere Verwitterbarkeit der Gesteine ergiebt sich zum Teil schon aus dem Gehalt an Schwefelverbindungen, an Eisenoxydul und kohlensauren Salzen. Denn je größer der Gehalt an diesen, umso größer ist im allgemeinen, sei es durch Oxydation des Schwefels und Eisenoxyduls, sei es durch Auswaschen der eingesprengten kohlensauren Salze durch kohlensäurehaltiges Regen- bzw. Bodenwasser die Verwitterbarkeit der Gesteine.

Manche Gesteine, wie die Dolerite und Trachyte, lassen sich durch Behandeln mit Schwefelsäure auf ihr rascheres und langsameres Zerfallen und damit auf den Grad ihrer Verwitterbarkeit prüfen. Man übergießt zu dem Zweck nach J. Reßler das in erbsengroße Stückchen zerschlagene Gestein auf je 100 g mit 10 cc Schwefelsäure (gleiche Teile conc. Schwefelsäure und Wasser). Nach einigen Tagen sind die Steine mehr oder weniger in feine Teile zerfallen und kann alsdann durch Untersuchung des Rückstandes und der Lösung ermittelt werden, wie viel Kali 2c. durch die Schwefelsäure gelöst ist.

Bei Dachschiefer und ähnlichen Gebilden verfährt man zur Prüfung auf den Grad ihrer Verwitterbarkeit für technische Zwecke nach R. Fresenius wie folgt:

Man sägt aus dem zu prüfenden Schiefergestein ein länglich viereckiges Stück von etwa 7 cm Länge und 3 cm Breite heraus, umbindet es an einem Ende mit starker Schnur, hängt es in eine Kochflasche, in welche man zuvor etwa 100 cc einer ziemlich gesättigten Lösung von schwefeliger Säure in Wasser gebracht hat, und verschließt die Flasche fest mit einem Stopfen (am besten einem Kautschukstopfen), welcher zugleich die Schnur einklemmt und somit das Schieferstück in dem Luftraum der Flasche in der Art schwebend erhält, daß sein unterster Teil noch 3 oder 4 cm von dem Flüssigkeitsspiegel entfernt ist. Zweckmäßig ist es, in einem zweiten ebenso beschickten Kolben ein ähnliches Stück eines anerkannt guten Schiefers aufzuhängen, damit man die Übereinstimmung oder Verschiedenheit des Verhaltens vergleichend feststellen kann. Man läßt alsdann die Kochflaschen bei gewöhnlicher Temperatur stehen und beobachtet die Schieferstücke in geeigneten Zeiträumen (etwa nach 7 und 14 Tagen, sowie nach 4 Wochen), ohne dabei die Stopfen abzunehmen. Je nach der Natur des Schiefers erscheint das betreffende Stück in kürzerer oder längerer Zeit mehr oder weniger naß, weich, zerbrechlich, gespalten, geklüftet und aufgeschwollen.

Dieses Verfahren kann indes keinen richtigen Maßstab zur Beurteilung der Dachschiefer abgeben, wenn dieselben Calciumcarbonat und zwar im porösen oder compacten Zustande enthalten.

Nach Fréd. Reverdin und Ch. de la Harpe[3]) entscheidet überhaupt die chemische Prüfung der Dachschiefer (außer auf Gehalt an Calcium-

[3]) Chem. Ztg. 1890. S. 64, 94 u. 126.

Digitized by Google

carbonat auch auf Eisenoxydul) weniger als die Ermittelung der Porosität in den einer bzw. verschiedenen Temperaturschwankungen unterworfenen Schiefern. Sie verfahren hierbei wie folgt:

a) Porosität der Schieferstücke, welche dem Einfluß von Säuren unterworfen werden.

Schieferstücke von 6 cm Länge und 2 cm Breite, deren Ränder sorgfältig abgefeilt sind, werden kalt mit 10%iger Essigsäure digeriert. Damit die sich bildende Kohlensäure sich entwickle und die Säure in innige Berührung mit dem Stein komme, wird das Digestionsgefäß von Zeit zu Zeit luftleer gepumpt. So lange Kohlensäure auftritt, manchmal mehrere Wochen lang, wird diese Behandlung fortgesetzt. Hierauf werden die Schiefer gewaschen, getrocknet, gewogen und in eine dickwandige, 12 cm hohe, 3,5 cm weite Röhre gebracht, welche Diphenylamin (Schmelzp. 54°, Siedep. 310° C.) enthält. Sie wird mit einem Kautschukstopfen, der mit einer Luftpumpe in Verbindung steht, geschlossen. Die Röhren werden während 2 Stunden im Ölbade auf 170° C. erhitzt, indem gleichzeitig die Leere hergestellt wird; der Luftdruck dann langsam wieder auf normale Höhe gebracht, wobei man die Temperatur 4—5 Stunden bei 150° C. erhält, und hierauf aus dem Ölbade genommen. Die Schieferstücke werden mit Filtrierpapier gereinigt, erkalten gelassen, mit Äther gewaschen (diese Operation läßt sich wegen der Leichtlöslichkeit des Diphenylamins sehr schnell ausführen und hat zum Zweck, die an der Oberfläche haften gebliebene Substanz zu entfernen), über Schwefelsäure getrocknet und von neuem gewogen.

Die beobachteten Gewichtszunahmen geben das in die Poren eingedrungene Diphenylamin an und schwanken z. B. zwischen 0,05—9,20 %.

Das kohlensaure Calcium wird nur langsam von der Essigsäure angegriffen, ein Beweis, daß es in der compacten Masse eingehüllt ist.

b) Widerstand gegen rasche Temperaturänderungen. 2 cm breite, 6 cm lange Schieferstücke mit gut abgefeilten Rändern werden in einer Probe wie vorstehend direkt mit Diphenylamin imprägniert, dann in anderen Proben während $^1/_2$ Stunde in einer schmiedeeisernen Röhre einer Temperatur von 300° C. ausgesetzt, die Röhre durch einen kalten Wasserstrahl während einer halben Stunde rasch abgekühlt und diese Operation 24 mal wiederholt. Damit die Temperatur sich gleichmäßig verbreitet, werden die Schieferstücke auf einem Glasrohr, in welches das Thermometer eingeführt ist, befestigt und mittelst des Glasrohres in die eiserne Röhre eingeschoben.

Die wie unter 1 bewirkte Imprägnierung mit Diphenylamin ergab z. B. bei verschiedenen Schiefern folgende Gewichtszunahme:

a) für nicht erhitzte Schiefer . . . 0,02—1,15 %
b) für erhitzte Schiefer . . . . . 0,08—2,35 %.

Die verschiedenen Verwitterungsstufen und Verwitterungsprodukte der krystallinischen Gesteine, wie auch alle erdiggeschichteten Gebirgsarten und deren Zerbröckelungsmassen müssen für agrikulturchemische Zwecke, oder wenn man über den Grad und die Art der Verwitterung sich möglichst genaue Auskunft verschaffen will, in der Regel einer ganz ähnlichen Be-

Digitized by Google

handlung unterworfen werden, wie der Ackerboden, d. h. man extrahiert dieselben in hinreichend großen Quantitäten der pulverförmigen oder gepulverten Substanz successive mit kalter und heißer conc. Salzsäure, mit conc. Schwefelsäure und bringt zuletzt den Rückstand mittelst Flußsäure oder sonst auf geeignete Weise in einen der vollständigen Analyse zugänglichen Zustand.

Mergel und Kalksteine.

Die Probenahme aus den Brüchen oder Gruben hat so zu erfolgen, daß die Probe (etwa 2 kg schwer) einen guten Durchschnitt der einzelnen Schichten repräsentiert.

Ein zum Brennen verwendbarer Kalkstein soll mindestens 90 Proc. kohlensaures Calcium enthalten. Betragen die Beimengungen von Thon 2c. 10 Proc. und darüber, so spricht man von Mergeln.

Die Mergel werden fett oder mager genannt, je nachdem sie mehr oder weniger als 50 Proc. kohlensaures Calcium enthalten, ferner unterscheidet man, je nach dem Vorwiegen von Thon oder Sand, Thonmergel und Sandmergel. Die Mergel bestehen nämlich hauptsächlich aus kohlensaurem Calcium, kohlensaurem Magnesium, Thon und Sand neben etwas Kieselsäure und Eisenoxydul 2c. — Ihre Farbe wird durch Eisen und organische Substanzen bedingt. Die an kohlensaurem Magnesium reichen Mergel heißen „Dolomitmergel"; sie zeichnen sich dadurch vor den Kalkmergeln aus, daß sie mit Säuren in der Kälte keine Kohlensäure entwickeln. Die Untersuchung erstreckt sich auf folgende Bestimmungen.

1. Die Bestimmung des Wassers.

Für eine genaue Bestimmung des Wassers genügt ein Austrocknen bei 105° C. nicht. Zu dem Zweck wird die auf einem Platinschiffchen abgewogene Substanzmenge im Verbrennungsrohre erhitzt, das Wasser durch einen trocknen Luftstrom in ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr getrieben und letzteres vor und nach dem Versuch gewogen.

2. Die Bestimmung der Kohlensäure.
   a) gewichtsanalytisch, vergl. S. 16.
   b) volumetrisch nach Scheibler:

Der Scheibler'sche Apparat besitzt folgende Einrichtung (S. 106): Zwei Glasrohre von 28 mm Durchmesser sind an einem Holzstativ in senkrechter Stellung befestigt. Das Rohr zur Rechten ist in halbe und ganze Centimeter geteilt und faßt etwa 300 cc. Unten sind beide Rohre durch ein gebogenes Glasröhrchen mit einander verbunden. Das Rohr links ist oben nur mit einem Wattepfropfen verschlossen. Von diesem Rohre geht unten eine Glasröhre ab, welche nach aufwärts gebogen ist und durch einen mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch mit einer unten tubulierten offenen Flasche in Verbindung steht. Der Schlauch muß so lang sein, daß man die Flasche bequem auf das über dem Stativ befindliche Brettchen stellen kann. Das graduierte Glasrohr ist durch eine nach unten führende Röhre, an welcher sich seitlich ein Ansatz mit Glashahn befindet, mit einem spindelförmig erweiterten Glasrohr verbunden, welches die Kohlensäure aufnimmt, damit dieselbe nicht durch das Wasser in dem graduierten Glasrohr absorbiert wird. Mit dem unteren Ende dieser Glasspindel wird durch einen Kautschukschlauch das Entwickelungsgefäß verbunden, eine einfache

Digitized by Google

Glasflasche mit weitem Halse, in welchen ein mit Rohr versehener Kautschukstopfen genau hinein paßt. Beim Gebrauch des Apparates stellt man die mit Wasser gefüllte Flasche oben auf das Brett und läßt, während der Glashahn rechts geöffnet ist, die beiden Rohre bis über die Teilung hinaus vollaufen. Darauf setzt man die Flasche herunter und läßt durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes so viel Wasser ablaufen, daß der untere Meniskus im graduierten Rohre auf 0 steht.

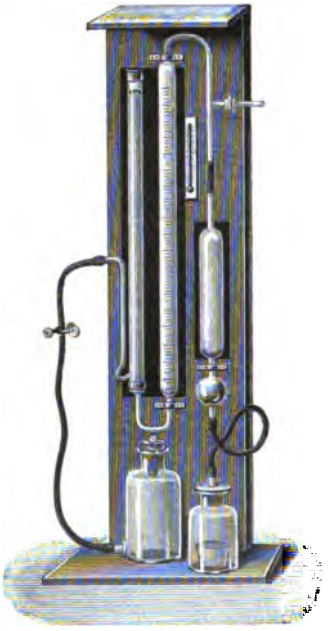


Fig. 11. Kohlensäure-Bestimmungsapparat nach Scheibler.

Um immer annähernd gleiche Tension des Wasserdampfes zu haben, schwenkt man die Entwickelungsflasche vor dem Gebrauch mit conc. Kochsalzlösung aus. Darauf bringt man in dieselbe mit einer Pipette 20 cc Salzsäure (1 Teil conc. Salzsäure, 3 Teile Wasser), setzt mit einer geraden Tiegelzange ein Porzellantiegelchen mit 2—4 g der zu untersuchenden Substanz, je nach dem Gehalt derselben an Kohlensäure, in die Säure und drückt den Kautschukstopfen fest in den Hals der Flasche, ohne diese mit der Hand zu erwärmen. Jetzt schließt man den Glashahn und läßt etwa 20 cc Wasser durch Öffnen des Quetschhahnes abfließen, weil sonst beim Beginn durch die heftige Kohlensäureentwickelung das Wasser aus dem Rohre links herausgeschleudert würde. Hierdurch wird das Niveau im Rohre rechts etwas sinken, sich jedoch bei einem Punkte ganz constant einstellen. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist der Apparat an irgend einer Stelle undicht. Alsdann ergreift man mit der linken Hand den Quetschhahn, mit der rechten die Entwickelungsflasche am Halse (um Erwärmung zu vermeiden), neigt die Flasche bis zum Umfallen des Tiegels und setzt sie darauf in eine kreisförmig schüttelnde Bewegung. Während der Kohlensäureentwickelung läßt man durch Öffnen des Quetschhahnes immer so viel Wasser abfließen, als das Niveau im Rohre rechts sinkt. Man schüttelt, bis das Niveau im Rohre rechts constant bleibt, läßt dann den Apparat 10 Minuten ruhig stehen, schüttelt nochmals, stellt das Wasser in den Röhren auf gleiches Niveau ein und liest die Anzahl der entwickelten Cubikcentimeter Kohlensäure ab. Unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes berechnet man das Gewicht der Kohlensäure oder des ihr entsprechenden Calciumcarbonates nach den von Finkener berechneten Tabellen, in welchen das Gewicht eines Cubikcentimeter Kohlensäure in tausendstel Milligrammen angegeben ist (vergl. Tabelle Nr. Ia und Ib am Schluß). In diese Zahl ist zugleich der Fehler eingerechnet, der dadurch entsteht, daß das Gas feucht gemessen und ein Quantum Kohlensäure von der Salzsäure des Entwickelungsgefäßes absorbiert wird.

3. Bestimmung der organischen Stoffe.

a) Annähernd erhält man die Menge indirekt durch anhaltendes Glühen, indem man von dem Gesamt-Glühverluste die gefundene Wasser- und Kohlensäuremenge abzieht;

b) direkt, wenn humose Stoffe vorhanden sind, wie bei Boden S. 15.

4. Bestimmung der Schwefel-Verbindungen wie bei Boden S. 42.

5. Bestimmung des Eisenoxyduls wie bei Boden S. 44.

Digitized by Google

6. Vollständige Analyse.

a) Salzsäure-Auszug: 10 g werden mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und auf 500 cc gebracht. In je 25 cc werden bestimmt:

α) Eisenoxyd und Thonerde nach Oxydation mit chlorsaurem Kalium durch Fällen mit Ammoniak bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion und schnelles Filtrieren. Sollen beide Teile getrennt bestimmt werden, so behandelt man in derselben Weise 100 cc, löst den Niederschlag vom Filter in verdünnter Schwefelsäure, reduziert mit Zink im Kolben mit Bunsen'schem Ventil und titriert mit Chamäleon wie bei Boden S. 26. Bei größeren vorhandenen Mengen Eisenoxyd und Thonerde fällt man wie bei Boden S. 26 mit essigsaurem Natrium.

β) Kalk und Magnesia werden im Filtrat der Ammoniakfällung durch Zusatz von Ammoniumoxalat bzw. Natriumphosphat wie üblich bestimmt.

γ) Phosphorsäure: die Mergel und Kalksteine enthalten nur in ganz seltenen Fällen nennenswerte Mengen Phosphorsäure. Soll diese bestimmt werden, so nimmt man 200 cc des Filtrats und mehr, macht dieses erst ammoniakalisch, dann salpetersauer und fällt die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon, vergl. unter „Dünger".

δ) Schwefelsäure und Alkalien wie bei Boden S. 30.

b) Schwefelsäure-Aufschließung:

Der in Salzsäure unlösliche und ausgewaschene Rückstand wird erst mit einer Lösung von Natriumcarbonat und etwas Natriumhydroxyd ausgekocht, um die durch Salzsäure gelöste Kieselsäure zu bestimmen; der ausgewaschene Rückstand hiervon wird direkt noch feucht zweimal mit conc. Schwefelsäure in einer Platinschale zur Trockne verraucht und die aufgeschlossene Masse zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile (Kieselsäure, Thonerde, Sand, Kalk und Alkalien) wie bei Boden S. 33 behandelt.

c) Erfordert die Analyse auch eine Bestimmung der Silikate in dem Sande, so wird genau wie bei Boden S. 34 verfahren.

Die Beurteilung der Mergel- und Kalksteine. Zum Brennen von Kalksteinen für landwirtschaftliche Düngungszwecke sind die reinsten d. h. die nur aus kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Magnesium bestehenden Sorten am besten. Thon und Sand enthaltende Kalksteine brennen sich entweder nur schwierig, oder liefern hydraulische Kalke, welche im Boden leicht zu festen cementartigen Klumpen zusammenballen.

Über die Frage, ob und wann ein Kalkstein bzw. Mergel zur Cementfabrikation geeignet ist, vergl. weiter unten unter „Roman-Cemente".

Bei den Mergeln entscheidet außer dem Gehalt an kohlensauren Salzen (Kalk und Magnesia) der Grad ihrer Verwitterbarkeit, d. h. die Schnelligkeit des Zerfallens zu feinem Pulver; denn je feinpulveriger dieselben sind, um so schneller und besser wirken sie bei gleichem Gehalt. Zur Prüfung der Verwitterbarkeit läßt man die steinigen Mergel eine Zeitlang, am besten im Winter, um sie auch dem Froste auszusetzen, an der Luft liegen und beobachtet, ob sie unter diesen Verhältnissen zu kleineren Stückchen und feinem Pulver zerfallen. Bezüglich einer etwaigen „Schlemmanalyse" vergl. unter „Boden" S. 7.

Digitized by Google

Ein Gehalt an Eisenoxydul befördert das Zerfallen, wirkt aber andererseits bei größeren Mengen wieder nachteilig und soll z. B. das Schorfigwerden der Kartoffeln begünstigen.

Strontianit.

In manchen Gegenden Deutschlands, so besonders in Westfalen finden sich Mergel und Kalksteine mit Strontianit durchsetzt, welcher neuerdings in der Zuckerindustrie Verwendung gefunden hat. Zur Untersuchung derartiger Gesteine sind folgende Methoden in Vorschlag gebracht:

1. Sog. deutsche Methode:

1 g Strontianit wird in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung erhitzt und mindestens 10 Minuten in lebhaftem Kochen erhalten. Nachdem die Lösung etwas abgekühlt ist, wird nach Oxydation mit etwas chlorsaurem Kalium mit kohlensäurefreier Ätzammonflüssigkeit in schwachem Überschuß gefällt (es empfiehlt sich, einige Tropfen Rosolsäurelösung als Indicator zuzusetzen), die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, bis der Niederschlag flockig wird, dann rasch filtriert und mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Der gesammelte Niederschlag wird verascht, gewogen und nach Abzug der Filterasche als „Oxyde" in Rechnung gestellt. Der Niederschlag besteht aus etwas Eisenoxyd, Thonerde und Sand.

Das Filtrat wird mit Ätzammoniak und kohlensaurem Ammon gefällt, der Niederschlag $Sr\,CO_3 + Ca\,CO_3$ nach dem Absetzen abfiltriert und mit kochendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Darauf löst man den Niederschlag unter Bedecken des Filters mit verdünnter Salpetersäure, wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nach und dampft Lösung und Waschwasser auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Man trocknet die Porzellanschale bei 100° C. und nimmt nach dem Erkalten mit Äther- abs. Alkohol (gleiche Teile) auf. Um ein vollständiges Extrahieren des Calciumnitrates zu ermöglichen, müssen die Strontiumnitrat-Krystalle thunlichst zerdrückt werden. Man wäscht die Masse auf einem Filter mit Äther- abs. Alkohol aus, bis das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure nach einigem Stehen keine Reaktion mehr giebt, trocknet bei 100° C. im Trockenschrank und wägt, nachdem man das vom Niederschlage befreite Filter für sich verascht und den Krystallen beigefügt hat.

(Man kann aber auch die Krystalle auf einem vorher gewogenen Filter sammeln, trocknen und wägen.) Die gefundene Menge $Sr\,(NO_3)_2$ multipliciert mit 0,697 ergiebt die Menge Strontiumcarbonat. Zur Bestimmung des Calciumcarbonates erwärmt man das Filtrat gelinde auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung des Äthers, fällt mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert, wäscht einmal mit Alkohol nach und glüht. Die gefundene Menge $Ca\,SO_4$ multipliciert mit 0,7326 giebt die Menge des Calciumcarbonates.

2. Sog. französische Methode.

2 g der pulverisierten Probe werden mit Salzsäure in geringem Überschuß zur Trockne verdampft, mit Wasser, dem man 10 g Natriumacetat

Digitized by Google

zugesetzt hat, aufgenommen, längere Zeit gekocht, der Niederschlag (Eisenoxyd und Thonerde) abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen.

Das klare Filtrat wird in einer Porzellanschale unter Zusatz von 400 cc einer Lösung von schwefelsaurem Ammon, die 250 g festes schwefelsaures Ammon pro 1 Liter enthält, so daß auf 1 g Substanz 50 g Ammonsulfat kommen, gelinde $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde gekocht, sodann 12 Stunden bei Seite gestellt, abfiltriert und mit obiger Ammonsulfatlösung ausgewaschen. (Etwa $^1/_2$ Liter Lösung genügt zum Auswaschen.) Das Filter wird getrocknet, mit Schwefelsäure befeuchtet, geglüht und gewogen. Die gefundene Menge $SrSO_4$ multipliciert mit 0,8038 giebt die Menge $SrCO_3$. Es ist von äußerster Wichtigkeit, sich von der Reinheit des Ammonsulfats zu überzeugen, da sonst die erhaltenen Resultate sehr abweichend sein können.

Thone.

Thon ist ein Verwitterungsprodukt des Feldspats. Man versteht unter Thon im engeren Sinne amorphe wasserhaltige kieselsaure Thonerde, im weiteren Sinne ein wasserhaltiges Doppelsilikat aus kieselsaurer Thonerde mit kieselsauren Erden, Alkalien, Eisen und staubfeinem Sande.

Bezüglich der Probenahme und Schlemmanalyse vergl. unter „Mineral-Böden".

Die chemische Untersuchung hat sich zu erstrecken auf die Bestimmung der Menge der Thonerde und der an diese gebundenen Kieselsäure, ferner auf die der Menge des beigemengten Sandes, des Calcium- und Magnesiumcarbonats, des Eisenoxyduls und Eisenoxyds, der Schwefelsäure und auch evt. des Chlors.

Zur Bestimmung:

1. des Wassers erhitzt man eine gewogene Menge bis zur Gewichtsconstanz auf 120° C.
2. der Kohlensäure: wie bei Boden S. 16.
3. des Eisenoxyduls wie bei Boden S. 44.
4. vollständige chemische Analyse:

a) Salzsäure-Auszug.

5 oder 10 g werden mit Salzsäure zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, in einen 500 cc-Kolben filtriert und ausgewaschen.

Der Salzsäure-Auszug wird wie beim Mergel auf die einzelnen Bestandteile untersucht. Der unlösliche Rückstand wird mit kohlensaurem Natrium und etwas Ätznatron ausgekocht, abfiltriert und ausgewaschen; das Filtrat wird mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft, um die durch Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure zu ermitteln.

b) Schwefelsäure-Aufschließung:

Der Rückstand von der Behandlung mit Salzsäure wird nach dem Auskochen mit Na_2CO_3 und NaOH mit Wasser vollkommen ausgewaschen und noch feucht incl. Filter zweimal mit conc. Schwefelsäure in einer Platinschale auf einer Asbestplatte bis fast zur Trockne verdampft oder

Digitized by Google

noch genauer nach S. 20 in einem zugeschmolzenen Rohr aufgeschlossen. Die aufgeschlossene Masse wird wie bei Boden S. 33 zur Bestimmung der aufgeschlossenen Kieselsäure des Sandes und der einzelnen Basen verwendet.

c) Erfordert die Analyse auch eine Bestimmung der Silikate in dem Sand, so wird genau wie bei Boden S. 34 verfahren.

5. Anhaltepunkte zur Beurteilung.

Die in der Natur durch Verwitterung der zusammengesetzten Silikatgesteine vorkommenden Thonablagerungen zeigen in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung, auf ihre physikalische Eigenschaft und ihre Verwendbarkeit außerordentliche Verschiedenheit.

Im allgemeinen werden die verschiedenartigen Eigenschaften der Thone und thonigen Ablagerungen bedingt:

1. durch Art des Gesteins, dessen Verwitterungsprodukt der Thon ist,
2. durch das Alter des Thonlagers,
3. durch den Ort der Ablagerung und die herrschend gewesenen und noch herrschenden klimatischen Verhältnisse,
4. durch eingeschwemmte fremde Bestandteile, hier besonders der organischen Stoffe, deren Gegenwart die Überführung des Eisens in Eisenoxydulsulfat veranlaßte, welches durch einen Auslaugungsproceß fortgewaschen wurde.

Je nach der Verwendbarkeit der Thone lassen sich dieselben folgendermaßen klassifizieren:

1. Kaolin oder Porzellanerde,
2. Plastische Thone:
   a) der Pfeifenthon,
   b) der feuerfeste Thon,
   c) der Töpferthon.
3. Ziegelerde.

1. Der Kaolin oder die Porzellanerde.

Derselbe — hauptsächlich im Urgebirge vorkommend — ist abgesehen von geringen Verunreinigungen eine Verbindung von Kieselsäure mit Thonerde und chemisch gebundenem Wasser; er hat nach Forchhammer die Zusammensetzung:

Kieselsäure	47,03 %
Thonerde	39,23 %
Wasser	13,74 %.

2. Die plastischen Thone.

Dieselben sind als Kaoline zu betrachten, welchen wechselnde Mengen Eisenoxydhydrat, Manganoxydhydrat, kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium und organische Stoffe beigemengt sind. Je größer in den Thonen der Gehalt an fremden Beimengungen ist, besonders an Kalk, Magnesia und Alkalien, je schmelzbarer werden sie. Eisenoxyd hat weniger Einfluß auf die Feuerbeständigkeit der Thone. Die als feuerfester Thon zur Fabrikation von Muffeln, Retorten, Schmelztiegeln, Bekleidungen für Feuerungsanlagen Verwendung findenden Thone sollen nicht mehr als 5—10%

Digitized by Google

Beimengungen enthalten; je mehr die Flußmittel (Kalk, Magnesia, Alkalien) die Menge von 4% übersteigen, bei um so niedrigerer Temperatur macht sich die Verschiedenheit in der Feuerbeständigkeit geltend.

Im allgemeinen kann man annehmen, daß es bei Beurteilung des pyrometrischen Wertes eines feuerfesten Thones nach der chemischen Analyse im großen und ganzen auf 2 Verhältnisse ankommt, nämlich:

1. auf das Verhältnis der Thonerde zu den Flußmitteln,
2. das der Thonerde zu der Kieselsäure.

Je mehr Thonerde ein Thon auf 1 Teil Flußmittel enthält, um so schwerer ist derselbe schmelzbar, wie andererseits die Feuerflüssigkeit eines Thones zunimmt mit der größeren Kieselsäuremenge.

Ist bei zwei oder mehreren Thonen bald das eine, bald das andere Verhältnis vorwiegend oder zurücktretend, so läßt sich nach C. Bischof durch eine einfache Berechnung — durch Division des Sauerstoffquotienten (der Thonerde in die Kieselerde), in den Sauerstoffquotienten (der Flußmittel in die Thonerde) — der pyrometrische Wert, ausgedrückt in einer ganz bestimmten Zahl, feststellen.

Um die Art der Berechnung zu zeigen, dienen folgende Beispiele:

I. Thon von Wellesweiler.

				Sauerstoff
Thonerde	35,19			16,399 O
Kieselerde, chem. geb.	38,05			
„ als Sand	11,50			26,427 O
Magnesia	0,31	0,124		
Kalk	0,45	0,129		
Eisenoxyd	0,31	0,062[1]	= 0,507 =	1,521 O
Alkalien	1,13	0,192[2]		
Glühverlust	13,70.			

Formel: $10{,}78\ (Al_2O_3 + 1{,}61\ SiO_2) + RO$ oder auf

1) 10,78 Thonerde kommt 1 Theil Flußmittel,
2) 1 Theil Thonerde kommt auf 1,61 Kieselerde, giebt den Quotienten $\frac{10{,}78}{1{,}61} = 6{,}70$.
3) 17,36 Kieselerde auf 1 Theil Flußmittel.

II. Thon von Duttweiler.

				Sauerstoff
Thonerde	25,13	=		11,711 O
Kieselerde, chem. geb.	29,35			
„ als Sand	29,25	= 58,60 =		31,253 O
Magnesia	1,49			
Kalk	0,50			
Eisenoxyd	2,17	=		4,386 O
Alkalien	1,70			
Glühverlust	10,90.			

Formel: $2{,}67\ (Al_2O_3 + 2{,}67\ SiO_2) + RO$ oder

1) 2,67 Thonerde auf ein Flußmittel,
2) 1 Theil Thonerde auf 2,67 Kieselerde, giebt Quotienten $\frac{2{,}67}{2{,}67} = 1$,
3) 7,13 Kieselerde auf 1 Flußmittel.

Mit der Größe des Quotienten steigt die Schwerschmelzbarkeit des Thones und gehörte in der That der erstere Thon (von Wellesweiler)

[1]) Als Eisenoxydul berechnet.
[2]) Als Kali berechnet.

Digitized by Google

zu der ersten Klasse, während der zweite zu der niedrigsten Klasse (der VII. Klasse) gerechnet werden muß.

Ausnahmen von dieser Regel finden ihre Erklärung in charakteristischen, physikalischen Umständen, deren nicht zu unterschätzende Bedeutung dadurch ins rechte Licht gesetzt wird. Der bezeichnete Quotient giebt nicht allein ein Maß, sondern bildet das eigentliche Kriterium für die Genauigkeit der Gesamtbeobachtungen, sei es, daß wir dadurch ein correctes oder ein zu modificierendes Bild erlangen.

Da die Schwerschmelzbarkeit eines Thones abhängig ist von dem Verhältnis der Thonsubstanz zu den Flußmitteln, so läßt sich der Grad der Feuerbeständigkeit annähernd beurteilen durch Zusätze von reiner Kieselsäure und Thonerde zu dem zu prüfenden Material, welches man in innigster Mischung zu dünnen Platten auswalzt, gut austrocknet und einer sehr hohen Temperatur aussetzt.

Man wendet zweckmäßig als Zusatzmittel ein Gemisch von gleichen Teilen staubfeinem Bergkrystall und absolut reiner Thonerde — erhalten durch Fällen von Ammoniak-Alaun mit Ammoniak und wiederholtes Auswaschen — an. Es werden für jeden Versuch verschiedene Proben mit 5, 10, 15, 20% Zusatz von Thonerde-Kieselsäure geglüht und nach dem Glühen beobachtet, bei welcher Probe ein Schmelzen nicht mehr stattgefunden hat.

Zur Beurteilung von feuerfesten Thonen können noch folgende Analysen dienen:

	Thon von Mülheim,	Oberfuhl.
Kieselsäure	35,35 %	64,10 %
Thonerde	35,36 „	26,26 „
Kalk	0,16 „	0,75 „
Magnesia	0,07 „	1,42 „
Eisenoxyd	2,69 „	4,36 „
Kali	1,24 „	1,26 „
Natron	—	1,42 „
Wasser	11,72 „	0,53 „

Die Töpferthone besitzen merkliche Mengen von Eisenoxyd und kohlensaurem Calcium und haben eine Zusammensetzung von etwa 57—61% Kieselsäure, 24—37% Thonerde, 4—7,5% Eisenoxyd, 0,5—2,5% Kalkerde und einen Sandgehalt, der beispielsweise beim Bunzlauer Thon bis 30% geht.

Diese Thone vertragen eine ziemlich starke Hitze, ohne zu schmelzen, können jedoch bei sehr gesteigerter Hitze in eine glasige Schlacke umgewandelt werden.

Die Töpferthone lassen sich in allen sedimentären Formationen bis in das Diluvium hinein verfolgen, besonders reich daran sind jedoch die Kreideformation und die tertiären Formationsgruppen.

Zusammensetzung der Töpferthone von	Bunzlau	Lautersheim.
Kieselsäure	32,51	49,00
Thonerde	21,60	33,09
Kalk	0,34	2,00
Magnesia	0,74	0,20
Eisenoxyd	5,69	2,10
Kali	2,50	—
Wasser	6,39	13,56
Sand	30,51	—

Digitized by Google

3. Ziegelerde.

Die am häufigsten für die Ziegelfabrikation verwendete Ziegelerde, deren Benennung eine äußerst verschiedene ist, besteht in einer in sehr variierenden Verhältnissen gemengten Masse von Thon, Sand und Eisenoxyd, zu der meist noch Kalk, Magnesia, Alkalien und Bitumen treten.

Das Verhältnis von Thon und Sand bewegt sich von 80—40 % für Thon und von 20—60 % für Sand; im ersteren Falle nennt man die Ziegelerde fett, im letzteren mager.

Ein Teil der Kieselsäure ist mit der Thonsubstanz chemisch gebunden, während ein anderer als erstarrte Kieselsäure mit ihr in innigster Mischung vorhanden durch Kochen mit Kalilauge in Lösung gebracht werden kann. Quarzmehl, feiner und gröberer Sand lassen sich durch einen Schlemmproceß von der kieselsauren Thonerde trennen.

Das Eisenoxyd sowie auch das Eisenoxydhydrat sind einerseits an Kieselsäure chemisch gebunden, anderseits durch Einschwemmung mechanisch beigemengt.

Beim Brennen färbt das Eisenoxyd die Ziegelerde rot, sobald Mengen über 4 % davon vorhanden sind.

Im allgemeinen kann man annehmen: eine thonerdereiche und eisenarme Ziegelerde brennt sich weiß, eine mäßig eisenhaltige Ziegelerde brennt sich ledergelb, eine thonerdearme und eisenreiche Ziegelerde brennt sich rot, eine thonerdearme und eisenreiche Ziegelerde mit einem Gehalt an Kalkerde brennt sich bei niederer Temperatur rot, bei hoher dagegen durch Bildung von Calcium-Eisensilicat gelb. Der Eisengehalt der Ziegelerde befördert beim Brennen das Sintern und demgemäß das Brennen der Ware bei niederer Temperatur.

Während ein hoher Kalkgehalt, zumal wenn derselbe in festen Kalkknollen vorhanden, für das Brennen der Ziegel nicht zulässig ist, indem derselbe beim Brennen zu Ätzkalk wird, welcher später durch seine Umwandlung in Calciumhydroxyd und Carbonat die Steine zum Zerfallen bringt, wirkt ein Gehalt von 10 % bis zu 15 % Calciumcarbonat in gleichmäßiger Verteilung günstig, weil derselbe beim Brennen dem Zerspringen und Rissigwerden der Steine entgegenwirkt.

Gyps, der sich zuweilen in der Ziegelerde vorfindet, übt keinen Einfluß aus, wenn man die Steine so stark brennt, daß die Schwefelsäure ausgetrieben wird. Bei schwachem Brennen aber wird der Gyps nur entwässert und veranlaßt durch Wiederaufnahme des verloren gegangenen Krystallwassers eine Zerstörung des Steines.

Beim Vorhandensein von Magnesia bildet sich, wenn mit schwefelreicher Steinkohle gebrannt wurde, Magnesiasulfat, welches später auswittert und den Stein an seiner Oberfläche zerstört. Die an frischen Mauern auswitternde weiße Schicht wird in der Praxis irrtümlich „Salpeter" genannt.

Bei Anwesenheit von Kali und Natron kann sich in ähnlicher Weise beim Brennen schwefelsaures Kalium oder Natrium bilden, welche durch Auswitterung ebenfalls schädlich wirken.

Bitumen, welches dem Rohmaterial häufig eine dunkle Farbe verleiht, wird beim Brennen vollständig zerstört. Sehr häufig vorkommende graue und grüne Ausschläge an den gebrannten Steinen werden durch vorhandenes Vanidin veranlaßt.

Digitized by Google

Schwefelkies, der sich häufig in der Ziegelerde vorfindet, erleidet bei geringerer Rotglut eine Oxydation zu Eisensulfat, welches als solches den Stein durch späteres Auskrystallisieren mürbe machen würde. Bei gesteigerter Hitze findet indes ein Zersetzen des Salzes statt, indem die Schwefelsäure verflüchtigt wird, während Eisenoxyd zurückbleibt.

Neben der chemischen Analyse empfiehlt sich für die Beurteilung, ob eine Ziegelerde für gewisse Zwecke brauchbar sei, eine größere Probe praktisch in der Weise zu prüfen, daß man dieselbe in anderen Ziegeleien, die ein tadelloses Produkt liefern, brennen läßt.

Zur Vergleichung möge hier die Zusammensetzung von drei Ziegelerden, die sich besonders für die Ziegelei-Fabrikation brauchbar erwiesen haben, aufgeführt werden:

Sand	61,26%	54,70%	50,76%
Kieselsäure	15,08 „	21,04 „	14,86 „
Thonerde	10,58 „	1 0,96 „	10,78 „
Eisenoxyd	2,56 „	3,57 „	2,57 „
Kohlens. Calcium	Spur „	0,54 „	8,34 „
Magnesia	0,05 „	0,12 „	0,12 „
Alkalien	Spur „	Spur „	Spur „
Glühverlust	3,58 „	3,78 „	5,20 „
Wasser	6,89 „	5,29 „	7,37 „

Kalk, Cement.

Gebrannter Kalk.

Bei einem Gehalt von mindestens 90% $CaCO_3$ sind die in der Natur vorkommenden Kalksteine geeignet, im gebrannten Zustande als Mörtelmaterial verwertet zu werden.

Ein gehaltreicher, gut gebrannter Kalk mit wenig Verunreinigungen löscht sich, mit Wasser übergossen, schneller zu einem zarten unfühlbaren Mehl oder Brei als ein sog. magerer Kalk, welcher letztere ein mehr körniges Pulver oder einen sich sandig anfühlenden Brei liefert.

Mit Sand oder Kies gemischt liefert der Kalkbrei den Luftmörtel, welcher die Eigenschaft hat, nach einiger Zeit durch Wasserverlust und Kohlensäureaufnahme eine feste Masse zu bilden, deren größte Festigkeit häufig erst nach vielen Jahren erreicht wird. Die chemische Untersuchung des gebrannten Kalkes und des Mörtels geschieht im allgemeinen nach den bei Bodenanalysen und Kalkstein angegebenen Methoden. Dieselbe ist gerichtet auf die Bestimmung des Gesamtkalkes, des Calciumoxydes bzw. Hydroxydes, der Kohlensäure, der hydratischen Kieselsäure, des Sandes, der Thonerde und des Wassers.

1. Bestimmung des Wassers.

Ein einfaches Trocknen bei 105° C. genügt nicht, das chemisch gebundene Hydratwasser auszutreiben; auch ist ein Glühen nicht statthaft, weil hierdurch ein Entweichen der Kohlensäure herbeigeführt werden würde.

Digitized by Google

Die Bestimmung des Wassers geschieht am besten in der Weise, daß man 1—2 g Substanz in einem Platinschiffchen unter Durchleiten von **trockner** Luft im Verbrennungsrohr glüht, das entweichende Wasser in einer **vorher** gewogenen Chlorcalciumröhre[1]) auffängt und zurückwägt; die Gewichtszunahme giebt das vorhandene Wasser.

2. Bestimmung der Kohlensäure.

Dieselbe wird in 2—5 g Substanz entweder aus dem Gewichtsverlust oder durch Auffangen in Kalilauge ermittelt, vergl. S. 16. Gut ausgebrannter Kalk darf nur Spuren oder höchstens bis 1% Kohlensäure enthalten.

3. Vollständige Analyse.

10 g gebrannter pulverisierter Kalk werden unter Bedecken mit einem Uhrglase in einer geräumigen Porzellanschale in Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade oder im Trockenschrank (zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure) erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und das Filtrat auf 500 cc gebracht.

a) Kieselsäure und Sand. Der unlösliche, hinreichend ausgewaschene Rückstand wird getrocknet, geglüht und als Sand + Kieselsäure gewogen; darauf bringt man ihn in eine Porzellanschale, kocht ihn längere Zeit mit einer hinreichenden verdünnten Lösung von Natriumcarbonat und etwas Natriumhydroxyd aus, filtriert, wäscht genügend aus, trocknet, glüht und wägt wieder; das Gewicht ist gleich dem vorhandenen Sand, die Differenz zwischen dieser und der ersten Gewichtsmenge gleich der hydratischen Kieselsäure.

b) Thonerde (bzw. Eisenoxyd), Kalk und Magnesia. 25 oder auch 50 cc der salzsauren Lösung werden erwärmt, mit Ammoniak bis zu eben eintretender alkalischen Reaktion versetzt, aufgekocht und schnell filtriert. Der Niederschlag ergiebt Thonerde + Eisenoxyd. Soll letzteres besonders bestimmt werden, so fällt man 100 oder auch 200 cc der salzsauren Lösung, löst den Niederschlag in Schwefelsäure, reduziert mit chemisch reinem Zink und titriert mit Chamäleon, vergl. S. 26. Im Filtrat der Ammoniak-Fällung wird wie üblich der Kalk durch Ammoniumoxalat und im Filtrat hiervon die Magnesia durch phosphorsaures Natrium ꝛc. gefällt.

c) Schwefelsäure und Alkalien. Ist die Bestimmung dieser erwünscht, so nimmt man 200 oder 300 cc obiger Lösung, fällt in der Kochhitze mit Chlorbarium, läßt mehrere Stunden in der Wärme stehen, filtriert Bariumsulfat ab, wägt dieses und versetzt das Filtrat in der Kälte mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon, filtriert und verfährt zur Bestimmung der Alkalien wie sonst nach S. 31.

4. Schnelle Qualitäts-Bestimmung.

Zur schnellen Orientierung über die Güte eines gebrannten Kalkes werden 100 g Kalk in einem Halbliterkolben mit wenig Wasser vollkommen

[1]) Durch die Chlorcalciumröhre muß vorher einige Zeit trocknes Kohlensäuregas durchgeleitet sein.

Digitized by Google

gelöscht, darauf unter Umschütteln mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nachdem der Inhalt durch kräftiges Schütteln gut gemischt ist, werden 100 cc abpipettiert und in einem Literkolben mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Von dieser so erhaltenen Kalkmilch titriert man 25 cc mit Normalsalzsäure unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator, bis die Rosafärbung eben verschwindet. 1 cc norm. HCl = 0,028 g CaO in 25 cc Flüssigkeit. Nach derselben Methode kann auch die Bestimmung des Kalkhydrates in Kalkmilch ausgeführt werden.

Bei Gegenwart von mehr als 2% hydratischer Kieselsäure besitzt der Kalk hydraulische Eigenschaften.

Die hydraulischen d. h. hydratische Kieselsäure enthaltenden Kalke (auch Wasserkalke) sind für Düngungszwecke um so weniger geeignet, je mehr hydratische Kieselsäure sie enthalten, weil sie im Boden leicht zu festen, cementartigen Klumpen zusammenballen. Für Düngungszwecke eignen sich am besten die sog. „Weiß- oder Fettkalke", welche bis auf 0,5—2,0% nur aus Kalk (CaO) bestehen.

Cement oder Wasserkalk.

Unter Cement versteht man im allgemeinen einen Kalkmörtel, welcher die Eigenschaft hat, mit Wasser zu einem Brei angerührt unter Wasser zu erhärten. Derselbe enthält einen gewissen Procentsatz Kieselsäure an Kalk und Thonerde gebunden in einem für Salzsäure leicht aufschließbaren Zustande.

Wenn auch die Ursache der Erhärtung noch nicht aufgeklärt ist, so glaubt man doch, daß der Proceß unter Bindung von Wasser und von freier Kieselsäure an Basen zu basischen Verbindungen vor sich geht.

Sämtliche Wassermörtel lassen sich einteilen in:

1. Puzzolane oder hydraulische Zuschläge,
2. Roman-Cemente,
3. Portland-Cemente,
4. Gemischte Cemente.

Da diese 4 Arten ganz gesonderten Fabrikationen entstammen und weil auch verschiedene Anforderungen an dieselben gestellt werden, so sollen dieselben im Nachstehenden einzeln besprochen werden.

1. Puzzolancemente.

Es sind dieses solche Erzeugnisse, welche durch einfaches Vermischen von pulverförmigem Kalkhydrat mit natürlichen oder künstlichen, staubfein zerkleinerten hydraulischen Zuschlägen, d. h. solchen Silikaten, in denen die Kieselsäure in für Salzsäure leicht aufschließbarer Form vorhanden ist, gewonnen werden.

Von bei uns gewonnenen Zuschlägen ist besonders zu nennen der in manchen Gegenden der Eifel gegrabene Tuffstein oder Traß, welcher aus staubförmiger vulkanischer Asche durch Druck und Wasseraufnahme zu einem porösen aber festen Gestein gepreßt ist. Besonders geschätzt ist für die Puzzolanfabrikation der blaue Tuffstein der Eifel.

Digitized by Google

Von den künstlich gewonnenen Zuschlägen verwendet man seit einigen Jahren zur Herstellung von Puzzolancement Schlacken aus Hochöfen mit 50—60% Kieselsäure und 15—20% Thonerde, welche wie Traß in Pulverform mit Kalkhydrat innig gemengt in den Handel gebracht werden; ebenso auch gemahlene Ziegelsteine, gebrannten Alaunschiefer und auch Asche von Braun- und Steinkohlen; überhaupt alle solche Abfallprodukte, welche die Kieselsäure in löslicher verbindungsfähiger Form oder als saure Silikate enthalten.

Die Untersuchung der Puzzolancemente hat sich neben der Bestimmung des Kalkes (vergl. vorstehend unter gebr. Kalk) auf die Natur des Zuschlages zu erstrecken. Hochofenschlacke giebt sich beim Übergießen mit Salzsäure durch einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zu erkennen.

Braun- und Steinkohlenasche zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Alkalien aus; gemahlene Ziegelsteine hinterlassen beim Behandeln mit Salzsäure einen verhältnismäßig großen Rückstand 2c.

2. Roman-Cemente.

Der Romancement wird gewonnen durch Brennen von thonhaltigen Kalkmergeln unterhalb der Sintergrenze und Zerkleinerung des gebrannten Gesteins bis zur Mehlform.

Die Güte eines durch Brennen von Kalkmergel gewonnenen Romancementes ist abhängig von dem richtigen Mischungsverhältnisse des in den Gesteinen enthaltenen Thones zum Kalk. Mergel, welche auf 100 Teile kohlens. Calcium 20—25 Teile Thon[2]), d. h. Silikatverbindungen der Thonerde, des Eisens und der Alkalien enthalten mit nicht wesentlichen Mengen groben Sandes, eignen sich zur Cementfabrikation.

Wenn der Sand in staubfeinem Zustande vorhanden ist, so wird auch dieser beim Brennen aufgeschlossen, während grobkörniger Sand als schädlicher Ballast keinen Wert hat.

Die Untersuchung eines für die Romancementfabrikation in Aussicht genommenen Mergels hat sich a) neben der Bestimmung des Kalkes hauptsächlich zu richten auf diejenige der Thonerde, der Kieselsäure und des Sandes (siehe unter „Mergel und Kalksteine"), b) auf die Bestimmung des groben Sandes. Zur Bestimmung des groben Sandes werden 50 g Substanz mit Salzsäure ausgekocht, dekantiert und der Rückstand einer Schlemmoperation unterworfen; es sollen nicht mehr als 3—5 % grobkörniger Sand vorhanden sein.

Neben der chemischen Analyse und der Schlemmoperation, aus denen man die Mengenverhältnisse der Bestandteile eines für die Cementfabrikation in Aussicht genommenen Mergels erfahren kann, ist man zur Beurteilung der Brauchbarkeit auf die Brennprobe angewiesen. Es werden gegen 5 g des Rohmaterials bis zum vollständigen Verjagen der Kohlensäure bei allmählich steigender Höhe gebrannt, die Masse fein gemahlen und mit Wasser zu Kugeln geformt; nach wenigen Minuten werden dieselben in Wasser gelegt und nun in Bezug auf ihr Hartwerden im Wasser beobachtet.

---

[2]) Unter Thon versteht man alles in Salzsäure Unlösliche.

Digitized by Google

Der gebrannte Romancement wird gestampft, gemahlen und durch ein Sieb, welches auf 1 qcm 18 Löcher besitzt, geschlagen.

Das spec. Gewicht des gepulverten Cementes soll 2,723 betragen.

Nachstehend eine Analyse des vorzüglichen Kufsteiner Romancementes nach Feichtinger:

Kalk	55,78	Natron	1,06
Magnesia	1,62	Kieselsäure	22,53
Thonerde	8,90	Kohlensäure	1,46
Eisenoxyd	6,05	Schwefelsäure	1,85
Kali	0,75		

3. Portland-Cement.

Mit diesem Namen bezeichnet man solche Wassermörtel, welche aus künstlichen Mischungen von Thon und Kalkstein durch Brennen bis zur Sinterung mit darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen werden.

Von den Rohmaterialien sind weiche reine Kalksteine, wie hauptsächlich Kreide, Wiesenkalk, Marmor, sowie auch zerfahrener Kalkschlamm verwendbar. Von den Thonen wählt man solche, die möglichst kieselsäurereich sind und nur wenig Sand enthalten. Bei Gegenwart von größeren Mengen Sand werden die Rohmaterialien nach ihrer Zerkleinerung einem Schlemmproceß unterworfen; die in Klärbassins abgesetzten Massen werden, nachdem dieselben bis zur Knetbarkeit von Wasser befreit sind, durch Rührvorrichtungen und Walzen auf das innigste gemischt und hieraus backsteinartige Kuchen geformt, welche auf Hürden ausgelegt, in den lufttrocknen Zustand gebracht werden.

Diese werden alsdann in geeigneten Öfen bei allmählich gesteigerter Hitze bis zur Sinterung gebrannt und auf Mühlen zu staubfeinem Pulver gemahlen.

Die Rohmaterialien sind so zu wählen, daß im gebrannten Cement auf 80 Äquiv. (1 Teil) SiO_2 210—230 Äquiv. (2,4—2,7 Teile) Ätzkalk und 15—25 Äquiv. (0,4—0,6 Teile) Thonerde + Eisenoxyd kommen.

Die chemische Untersuchung des Roman- und Portlandcementes.

Die chemische Untersuchung geschieht wie bei „gebrannter Kalk" S. 115.

Zur Prüfung der Cemente auf Reinheit können außer dem spez. Gewicht (vergl. unter „physik. Prüfung") nach W. u. R. Fresenius[3]) folgende Verfahren dienen:

a) Mit Wasser übergossen, darf keine wahrnehmbare Erwärmung der Masse auftreten.

b) Echter Cement soll in verdünnter Salzsäure sich vollständig oder doch ohne wesentlichen Rückstand lösen. (Eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und Auftreten eines Geruchs nach H_2S verrät einen Zusatz von Hochofenschlacke.)

[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 23, S. 175.

Digitized by Google

c) 2 g Cement, über der Bunsen'schen Flamme geglüht, dürfen keinen über 2,6 % betragenden Gewichtsverlust aufweisen.

d) Alkalinität: 1 g des feingepulverten Cementes wird mit einer Mischung von 30 cc Normal-HCl und 70 cc Wasser 10 Minuten lang unter Umschütteln digeriert und 50 cc des klaren Filtrats mit Normallauge zurücktitriert; aus der Differenz berechnet man die Alkalinität pro 1 g Substanz.

1 g Cement wird zwischen 18,8 — 21,7 cc, jedenfalls nicht wesentlich weniger Normalsäure verbrauchen.

e) Verhalten zu Chamäleon: Die Methode beruht auf dem Vorhandensein von verhältnismäßig größeren Mengen Eisenoxydul und Schwefelverbindungen im Schlackenmehl, welches zur Verfälschung dem Cement zuweilen zugesetzt wird, während das in demselben vorhandene Eisen größtenteils in der Oxydstufe vorhanden ist.

1 g des fein gepulverten Cements wird mit 150 cc einer Mischung von 1 Teil verdünnter Schwefelsäure (von 1,12 spez. Gew.) und 2 Teilen Wasser in der Kälte behandelt und Chamäleon-Lösung (etwa $^1/_{100} = 0{,}315$ g pro 1 l) bis zur Rotfärbung hinzugefügt; der Endpunkt wird für erreicht gehalten, wenn die Flüssigkeit einige Minuten lang rot bleibt.

Reiner Cement wird bis zur Oxydation 1 mg, aber niemals mehr als 2,8 mg Kaliumpermanganat gebrauchen, während nach zahlreichen Analysen die Schlackensorten 44 bis 75 mg gebrauchen.

Da die verschiedenen Portlandcemente im allgemeinen nahezu gleiche Zusammensetzung haben, mag als Muster die Zusammensetzung des vortrefflichen Bonner Portlandcementes hier angeführt werden:

Kalk	57,18 %	Eisenoxyd	5,12 %
Magnesia	1,32 „	Kieselsäure	23,36 „
Kali	0,58 „	Kohlensäure	1,90 „
Natron	0,70 „	Schwefelsäure	0,64 „
Thonerde	9,20 „		

Die Güte und Brauchbarkeit eines Portlandcementes hängt nicht allein ab von seiner chemischen Zusammensetzung, sondern auch ganz besonders von der Art des Brennens, indem durch zu kurzes und starkes Glühen ein Todbrennen eintritt, das eine vollständige Unbrauchbarkeit des Brandes zur Folge haben kann.

Bei Beurteilung eines Cementes ist neben der chemischen Analyse stets die chemisch-physikalische und die physikalische auszuführen.

Chemisch-physikalische Prüfung.

Sehr häufig nehmen schlechte aber schnell bindende Cemente, die einen erheblichen Teil von kaustischem Kalk enthalten, sofort eine mittlere Festigkeit an, die sich jedoch später fortschreitend mindert, so daß nach einiger Zeit ein vollständiges Zerfallen des verarbeiteten Cementes durch Treiben eintritt.

Um einen Anhaltepunkt für die Beurteilung des Treibens zu gewinnen, empfiehlt es sich, 30 g Cement mit 15 g Regenwasser zu einer plastischen Masse anzurühren und diese in ein Reagenzröhrchen einzufüllen.

Digitized by Google

Heinzel fand, daß auf diese Weise beschickte Reagenzgläser, an der Luft belassen, bei Verwendung von gutem Cement in den ersten 4 Wochen nicht gesprengt werden; tritt das Zerspringen nach 14 Tagen ein, so hat man es mit einem an Kalk überreichen, treibendem Cement von zweifelhaftem Wert zu thun.

Physikalische Prüfung.

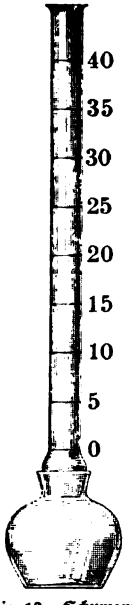


Fig. 12. Schumann's Pyknometer.

a) Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Das nebenstehende, von Schumann empfohlene, 100—150 cc fassende Kölbchen, in welches mittelst eines Glasschliffes ein 40 cc fassendes in $^1/_{10}$ cc geteiltes Glasrohr eingesetzt wird, wird bis zum Nullpunkt mit Terpentinöl gefüllt; darauf bringt man mit Hülfe eines weiten Trichters durch das eingeteilte Rohr nach und nach 100 g des Cementes, schüttelt, um die Luft vollständig auszutreiben, den Apparat vorsichtig, und wartet bis der Cement sich so weit abgesetzt hat, daß der Flüssigkeitsstand genau abgelesen werden kann. Man erfährt auf diese Weise in der verdrängten Anzahl von Cubikcentimetern das Volumen des Cementes; man hat daher nur mit dieser Zahl in das Gewicht zu dividieren, um das spezifische Gewicht zu erhalten.

Echter Portlandcement hat ein spezifisches Gewicht von nicht unter 3,1, hydraulische Kalke von 2,44—2,55, Schlackenmehle von 2,87—3,01.

b) Nach Vereinbarung der Portlandcementfabrikanten sollen 100 g Cement auf einem Siebe von 900 Maschen pro 1 qcm höchstens 20 % Rückstand hinterlassen.

c) Die Bindekraft von Portlandcement soll sowohl an reinem Cement wie auch durch Prüfung einer Mischung von Cement und Sand ermittelt werden. Ein Cement, welcher nach 7 Tagen Erhärtung (1 Tag an der Luft und 6 Tage unter Wasser) eine hohe Festigkeit erlangt hat, darf ohne Bedenken als gut erachtet werden.

Zur Bestimmung der Festigkeitsverhältnisse sollte allein die Druckfestigkeit maßgebend sein. Da indes ein zu diesem Zweck brauchbarer Apparat verhältnismäßig viel kostet, ist man übereingekommen, die Zugfestigkeit für Beurteilung des Cementes als Kriterium anzunehmen.

Zur Bestimmung der Zugfestigkeit ist ein Normal-Apparat mit Doppelhebel-Übersetzung von Frühling, Michaëlis & Co. allgemein im Gebrauch.

Guter, langsam bindender Portlandcement soll mittelst dieses Apparates geprüft auf 1 Gewichtsteil Cement mit 3 Gewichtsteilen Normalsand[4]) — 1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser — eine Minimal-Zugfestigkeit von 10 kg pro Quadratcentimeter haben. Die Probekörper müssen sofort nach der Entnahme aus dem Wasser geprüft werden.

[4]) Der Normalsand wird dadurch gewonnen, daß man einen möglichst reinen Quarzsand wäscht, trocknet, durch ein Sieb von 60 Maschen pro Quadratcentimeter siebt und aus dem durchgefallenen Sande mittelst eines Siebes von 120 Maschen pro Quadratcentimeter noch die feinsten Theile entfernt.

Digitized by Google

Cemente, welche eine höhere Festigkeit haben als 10 kg pro Quadratcentimeter, gestatten in den meisten Fällen einen größeren Sandzusatz.

4. Gemischte Cemente.

Mit diesem Namen sind solche Wassermörtel zu bezeichnen, denen zu ihrem Grundstoff irgend welche fremde Zusätze, beispielsweise Gyps, Hochofenschlacke 2c. gegeben sind. Die Natur des Zuschlages muß angegeben sein. Die Untersuchung dieser Klasse von Cementen richtet sich nach den angegebenen Gesichtspunkten auf ihre chemische Zusammensetzung und auf die Anforderung, welche an diese Mörtel gestellt werden.

Digitized by Google

Tierische Entleerungen und Stallmist.

Tierische Entleerungen in deren frischem Zustande.

1. Harn.

Die im Folgenden aufgeführten Untersuchungsmethoden beziehen sich zunächst auf den Harn der grasfressenden Tiere; sie sind jedoch großenteils auch auf den Harn der Fleischfresser und des Menschen anwendbar. Hinsichtlich der Begründung und speziellen Ausführung der Methoden verweise ich hauptsächlich auf die bekannten Schriften von Henneberg und Stohmann: „Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer", Heft 1 (1860) und Heft 2 (1863), sowie „Neue Beiträge ꝛc." 1870 bis 72, ferner Neubauer: „Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns", 8. Aufl. 1881.

1. Das spezifische Gewicht des Harns wird entweder mit einem guten Aräometer (Urometer[1])) oder, wenn die Resultate noch genauer ausfallen sollen, durch direkte Wägung im Pyknometer oder auch durch die Westphal'sche Wage (vergl. „Milch") ermittelt, wobei stets auch die Temperatur der Flüssigkeit zu beobachten ist und die Bestimmungen wo möglich immer bei ziemlich gleicher, mittlerer Temperatur (15,5° C.) vorzunehmen sind.

Das spez. Gewicht des Harns schwankt im allgemeinen zwischen 1,010 und 1,040. Bei Anwendung des Urometers sind natürlich vorher alle Schaumblasen von der Oberfläche des Harnes sorgfältig mittelst Fließpapier ꝛc. zu entfernen. Nach vorliegenden Beobachtungen entspricht ein Temperaturunterschied von 3° C. ungefähr einem Grade des Urometers.

2. Die Gesamtmenge der Trockensubstanz findet man durch Verdampfen des Harnes in einem trocknen Luftstrome (am besten in einem Strome von reinem und trocknem Wasserstoffgas) bei 100° C. Man bedient sich hierbei passend eines tiefen Wasserbades, in dessen mittleren Teil eine quer durchgehende und an den Außenseiten etwas vorstehende Blechhülse eingelötet ist. Ein Porzellan- oder Platinschiffchen wird zu zwei Drittel mit reinen Glassplittern oder ausgeglühtem, feinem Quarzsand angefüllt, bei 100° C. getrocknet und sorgfältig im zugekorkten Glasrohr gewogen; hierauf läßt man

[1]) Sehr brauchbare Urometer und zu billigen Preisen sind von Mechanikus Niemann in Alfeld bei Hannover zu beziehen.

Digitized by Google

genau 2 cc Harn (das Gewicht desselben ergiebt sich durch Wägung oder durch Multiplikation des Volumens mit dem spezifischen Gewicht) auf die Glassplitter fließen und schiebt das Schiffchen in ein hinreichend weites Glasrohr, welches in die Blechhülse des Wasserbades einpaßt. Das Glasrohr wird an dem einen Ende mit einem großen Chlorcalciumrohr verbunden und reicht mit dem anderen ausgezogenen und rechtwinklig umgebogenen Ende fast bis auf den Boden eines Glaskölbchens, in welchem titrierte Schwefelsäure sich befindet. Durch eine zweite Durchbohrung des Pfropfens ist das Kölbchen mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt, um fortwährend einen Luftstrom durch den Apparat ziehen zu können. Anstatt dieses Kölbchens kann man auch einen gewöhnlichen Säureapparat oder eine U-förmige Kugel-Röhre benutzen.

v. Baumhauer[2]) hat einen ähnlichen Trockenapparat empfohlen. In einem viereckigen kupfernen Gefäß sind 3 Glasröhren (um mehrere Proben gleichzeitig trocknen zu können) gut eingekittet; das mittlere derselben ist mit einem aufrechtstehenden, zur Aufnahme eines Thermometers bestimmten Rohr verbunden. Das Gefäß wird mit Paraffin gefüllt, welches beim Schmelzen eine völlig farblose und durchsichtige Flüssigkeit liefert. Die Glasröhren stehen an dem einen Ende mit einem Gefäß in Verbindung, welches mit gebranntem Kalk und Chlorcalcium angefüllt ist und durch welches der Luftstrom hindurchgeleitet wird. Das andere Ende ist mit einer kleinen Flasche verbunden, worin Schwefelsäure enthalten ist.

In den agrikulturchemischen Laboratorien benutzt man gewöhnlich den zuerst von Henneberg und Stohmann[3]) empfohlenen Apparat zum Trocknen im Wasserstoffstrome; derselbe ist mit 6 (bzw. 12) Liebig'schen Trockenröhren versehen und später von H. Weiske[4]) etwas modificiert, sowie mit dem gewöhnlichen Dampftrockenschrank in zweckmäßige Verbindung gesetzt worden.

Es kann hierzu auch zweckmäßig der vom Verf. beschriebene Trockenapparat für Vacuum oder mit Durchleitung von sauerstofffreier Luft verwendet werden, wie er in „Bericht über die 8. Vers. bayr. Vertreter d. angew. Chemie in Würzburg 1889 S. 107" beschrieben ist.

Das Eintrocknen des Harnes wird in etwa 3 Stunden vollendet sein; man ermittelt den Rückstand durch sorgfältiges Wägen, spült das im Abdampfrohr vielleicht sublimierte kohlensaure Ammon in das Kölbchen, entfernt die Kohlensäure durch Aufkochen der Flüssigkeit und titriert mit Natronlauge die im Kölbchen vorhandene nicht gesättigte Säure. Bei menschlichem, durch seinen Gehalt an saurem phosphorsaurem Natrium sauer reagierenden Harn kann man annehmen, daß das so gefundene Ammoniak von zersetztem Harnstoff herrührt; es wird daher durch Multiplikation mit der Zahl 1,7644 auf Harnstoff berechnet und der Trockensubstanz zugezählt. Bei dem Harn grasfressender Tiere ist jedoch aus der Differenz des beim Abdampfen sich entwickelnden und des direkt im Harn bestimmten Ammoniaks (s. unten) die Menge des im ersteren Falle etwa sich zersetzenden Harnstoffes zu ermitteln. Übrigens sind diese Ammoniakmengen meistens nur unbedeutend und können häufig ganz unberücksichtigt bleiben.

---

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1866. S. 150.

[3]) Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer. 2. Heft, S. 27 ff. 1863.

[4]) Landw. Vers.-Stat. XVII, 31.

Digitized by Google

Nach Neubauer kann man die Gesamtmenge der Trockensubstanz im menschlichen Harn annähernd finden, wenn man die 3 letzten Stellen des auf 4 Decimalen bestimmten spez. Gewichtes mit der Zahl 0,233 multipliciert. Dieser Faktor ist aber für den Harn grasfressender Tiere durchaus nicht maßgebend und muß bedeutend vermindert werden; er wurde z. B. in mehreren von Henneberg und Stohmann mit Rinderharn angestellten Beobachtungen durchschnittlich zu 0,148 gefunden, wobei jedoch im einzelnen nicht ganz unbeträchtliche Schwankungen vorkamen.

3. Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes werden 5 cc Harn mit 5 cc gesättigter (reiner d. h. NH_3freier) Oxalsäurelösung (zur Bindung des Ammoniaks) im Gemenge mit etwas ausgeglühtem und gepulvertem Gyps in Hofmeister'schen Glasschälchen auf dem Wasserbade eingetrocknet, die trockne Masse samt Schälchen im Mörser zerdrückt, verlustlos in einen Glaskolben gebracht und nach Kjeldahl (vergl. unter „Düngemittel") verbrannt. Auch kann man direkt 5—10 cc Harn in den Verbrennungskolben bringen, 20 cc der Schwefelsäure zusetzen, dann zuerst vorsichtig über kleiner Flamme das überschüssige Wasser entfernen, wenn dieses entfernt ist, stärker erwärmen und die Verbrennung wie üblich nach Kjeldahl zu Ende führen.

4. Die Menge der feuerbeständigen Salze oder den Aschengehalt des Harnes findet man, wenn man 50 cc des letzteren in der Platinschale eindampft, den Rückstand vorsichtig verkohlt, die kohlige Masse mit Wasser auszieht, trocknet und dann vollständig verbrennt, was leicht stattfindet, wenigstens wenn man es mit dem Harn grasfressender Tiere zu thun hat; der wässerige Auszug wird mit der Asche der Kohle vereinigt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in der Schale mit aufgelegtem Deckel schwach geglüht und gewogen.

In der so erhaltenen Asche wird die Kohlensäure bestimmt. Soll eine vollständige Aschenanalyse ausgeführt werden, so nimmt man eine entsprechend größere Menge Harn zum Veraschen. Die Analyse der Harnasche wird ebenso ausgeführt, wie die einer kieselsäurearmen Pflanzenasche; nur ist zu beachten, daß die Asche des frischen Harnes pflanzenfressender Tiere meist arm ist an alkalischen Erden und daher zur Bestimmung dieser Stoffe wo möglich eine größere Menge Asche in Arbeit genommen werden muß. Von Phosphorsäure findet man im Harne der Wiederkäuer meist nur Spuren, im Harne der Schweine und oft auch der Kälber ist jedoch die Menge der Phosphorsäure eine größere.

5. Das im Harn vorhandene fertig gebildete Ammoniak läßt sich in der Weise ermitteln, daß man 20 cc Harn, welcher durch Filtration von etwa vorhandenem Schleim oder Sedimenten befreit worden ist, in einem großen Uhrglase mit Kalkmilch (10 cc) vermischt und das in einem Zeitraum von 48 Stunden sich entwickelnde Ammoniak von titrierter Schwefelsäure absorbieren läßt, nachdem man das Ganze mit einer am Rande gut abgeschliffenen und mit Talg bestrichenen Glasglocke luftdicht verschlossen hat.

Sollte während der betreffenden Zeit eine Zersetzung von Harnstoff zu befürchten sein, so ist dieses zu kontrollieren, indem man in ähnlicher Weise das Verhalten des Harns ohne Zusatz von Kalkmilch beobachtet. Die Menge des fertig gebildeten Ammoniaks beträgt im frischen Rinderharne nach Boussingault 0,006 bis 0,010%, nach Rautenberg 0 bis 0,009% und verdient daher bei Untersuchungen über den Stickstoff-Kreislauf im Körper des Rindes kaum eine besondere Berücksichtigung. Im

Digitized by Google

menschlichen Harn ist die Menge des Ammoniaks eine größere und zu 0,078 bis 0,143 % gefunden worden.

Genauere Resultate dürfte man erhalten durch Destillation des verdünnten Harns mit gebrannter Magnesia und Auffangen des destillierenden Ammoniaks in titrierter Schwefelsäure (vergl. über Ammoniak-Bestimmung in „Futtermitteln").

6. Das Chlor oder Kochsalz und ebenso der Harnstoff im Harn wird nach der Liebig'schen Methode mit einer titrierten Lösung von salpetersaurem Quecksilber bestimmt. Vorher aber muß man die vorhandene Phosphorsäure mit Barytlösung und bei der Untersuchung des Harnes grasfressender Tiere die Hippursäure durch eine Lösung von salpetersaurem Eisen, sowie bei einem Eiweißgehalt dieses unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure durch Kochen ausfällen. Ebenso beeinträchtigt Ammoniak die Bestimmung des Harnstoffes, da 0,01 Ammoniak eine 0,0177 Harnstoff entsprechende Menge Quecksilberlösung verbraucht. Man muß das Ammoniak besonders bestimmen und eine demselben entsprechende Menge Quecksilberlösung von der bei der Harnstofftitrierung gefundenen Menge in Abzug bringen[5]).

Die ganze Operation geschieht nach Henneberg und Rautenberg[6]) am besten auf folgende Weise:

200 cc frischer Harn werden mit Salpetersäure angesäuert und zur Austreibung der Kohlensäure bis zum Kochen erhitzt, hierauf wird die Flüssigkeit mit frisch gebrannter Magnesia neutralisiert und durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser bis auf die Zimmerwärme abgekühlt, sodann in einen mit Marke versehenen Meßkolben gegossen und mit dem zum Ausspülen des ersteren Kolbens benutzten Wasser bis zu 220 cc aufgefüllt. Die Flüssigkeit wird nun mit 30 cc Eisenlösung und Wasser versetzt, so daß ein geringer Überschuß (ein größerer Überschuß von salpetersaurem Eisen löst den Niederschlag wieder auf) von Eisen vorhanden ist (erkennbar durch eine schwache Reaktion auf mit Blutlaugensalz getränktes Fließpapier); sodann filtriert man durch ein trocknes geräumiges Faltenfilter und verdünnt 150 cc des Filtrats mit Ätzbarytlösung, die mit etwas gebrannter Magnesia versetzt ist, bis zu 200 cc; nach abermaligem Filtrieren werden von dem Filtrat zu jeder der folgenden Bestimmungen (a. α und b. α) 15 cc benutzt, welche 9 cc des frischen Harnes entsprechen.

a. Bestimmung des Kochsalzes.

α) Annähernde Bestimmung für die Correction. Eine Probe von genau 15 cc säuert man mit einem Tropfen Salpetersäure **schwach** an und läßt dann so lange unter fortwährendem Umschwenken von der Normal-Quecksilberlösung (30 cc = 15 cc 2 procentiger Harnstofflösung) zufließen, bis die Flüssigkeit sich bleibend zu trüben anfängt. Die Reaktion tritt mit solcher Schärfe auf, daß man den Quecksilberverbrauch mindestens bis auf 0,1 cc feststellen kann. Ein bloßes Opalisieren der Flüssigkeit, welches zuweilen schon gleich anfangs sich zeigt, wird nicht berücksichtigt und ist leicht von der wolkigen Trübung zu unterscheiden, mit welcher die eigentliche Reaktion deutlich sich zu erkennen giebt.

[5]) Mohr, Titriermethoden. 1886. S. 788.
[6]) Ann. der Chem. u. Pharm., Bd. 133, S. 55.

Digitized by Google

In dieser Weise kann die Kochsalzbestimmung jedoch nur im Harn der Pflanzenfresser[7]) ausgeführt werden. Da die Genauigkeit der Kochsalzbestimmung in dieser Weise ausgeführt durch Vorhandensein freier Salpetersäure[8]) (bedingt durch vielleicht zu starkes Ansäuern der zu titrierenden Lösung, oder durch die von viel vorhandenem Chlornatrium aus dem Quecksilbernitrat in Freiheit gesetzte Salpetersäure, oder schließlich durch einen geringen Gehalt an freier Säure der Quecksilbernitratlösung) leidet, weil dieselbe lösend auf die entstehende Trübung (den Indikator für die beendigte Kochsalzumsetzung) wirkt, so dient diese Operation mehr als Correktion für die quantitative Harnstoffbestimmung als für eine absolut genaue quantitative Chlorbestimmung. Im übrigen läßt sich für oben genannten Fehler für jede Quecksilberlösung empirisch eine Correktion bestimmen, mittelst deren die Bestimmung zu einer genauen wird.

Für die quantitative Harnstoffbestimmung genügt es, wenn man von der bis zum Erscheinen der ersten Trübung verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter Quecksilbernitrat für je 1 cc 0,1 cc in Abzug und die so gewonnene Zahl als eigentliche Kochsalzcorrektion in Ansatz bringt.

Bei Menschenharn und überhaupt für jeden Harn unter allen Umständen sichere Resultate für den Chlorgehalt erhält man nach Neubauer auf folgende Weise:

β) 5—10 cc Harn bringt man in eine kleine Platinschale, setzt 1 g reines kohlensaures Natrium (um etwaiges Chlorammonium in Chlornatrium und kohlensaures Ammon überzuführen und einen Verlust von Chlor zu verhüten), dann 1—2 g chlorfreien Salpeter hinzu, dampft im Wasserbade zur Trockne ab und erhitzt zuerst gelinde, später stärker bis zum Schmelzen, wodurch leicht eine weiße, kohlefreie Salzmasse erhalten wird. Letztere löst man in wenig Wasser, bringt die Lösung in ein Becherglas, giebt zu der alkalisch reagierenden Flüssigkeit so lange tropfenweise sehr verdünnte reine Salpetersäure hinzu, bis schwach saure Reaktion eingetreten ist, die man alsdann durch eine Messerspitze voll gefällten kohlensauren Calciums wieder beseitigt. Das überschüssige kohlensaure Calcium filtriert man vor der Titrierung nicht ab, da es die Schärfe der Endreaktion durchaus nicht beeinträchtigt. Zu der Mischung setzt man ferner 2—3 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von chromsaurem Kalium und titriert dann mit Silberlösung, bis eine deutlich rötliche Nüance auch nach dem Umrühren bleibend entsteht. Die Silberlösung soll im Liter 18,469 g Silber enthalten, so daß ein Kubikcentimenter derselben 10 mg Chlornatrium oder 6,068 mg Chlor entspricht; sie darf keine Spur von freier Salpetersäure enthalten, muß also völlig neutral sein.

b) Eine zweite Probe von ebenfalls 15 cc dient zur Bestimmung des Harnstoffes, und zwar:

α) werden diese 15 cc zuerst mit Salpetersäure **schwach** angesäuert; nun läßt man so lange Quecksilbernitratlösung zufließen, bis eine bleibende Trübung entsteht, dann wird die nötige überschüssige Menge reinen kohlen-

---

[7]) Pfeiffer, Zeitschr. für Biol. 1884. S. 558.
[8]) Ebendort S. 550.

Digitized by Google

sauren Calciums hinzugefügt. (Es muß so viel Calciumcarbonat vorhanden sein, daß bis nach Vollendung der Titration keine saure Reaktion eintreten kann). Jetzt läßt man wieder Quecksilbernitratlösung, unter sofortigem, starkem Umrühren mit einem Glasstabe, aus der Bürette zufließen. Obwohl schon durch das überschüssige kohlensaure Calcium die Endreaktion durch Braunfärbung angezeigt wird, so ist dieselbe doch sicherer durch die Tüpfelmethode zu erkennen. Zu diesem Zwecke werden nach und nach einige Probetropfen auf eine an der unteren Seite mit schwarzem Asphaltlack überzogene Glasplatte gebracht und ein Tropfen aufgeschlemmtes, reines Natriumbicarbonat (frei von Natriumcarbonat) hinzugefügt. Der geringste Überschuß von Quecksilbernitrat wird so durch den sich scharf abhebenden gelben bis braunen Ring von ausgeschiedenem Quecksilberoxyd oder basischem Quecksilbernitrat sicher erkannt. (Auf Quecksilberchlorid wirkt weder Calciumcarbonat noch saures kohlensaures Natrium ein.) Jedenfalls ist es aber nötig, die Titration rasch zu Ende zu führen, da die anfangs noch rein weiß bleibenden Tropfen mit der Zeit gelbliche Färbung annehmen.

Pflüger neutralisiert bei der Titration mit Sodalösung. Da jedoch bei seinem Verfahren viele Umständlichkeiten zu beobachten sind, wenn ein genaues Resultat erhalten werden soll, er andrerseits aber zugiebt[9]), daß obige Methode mit der seinigen übereinstimmende Resultate giebt, so ist das obige viel einfachere Verfahren vorzuziehen.

Nach obigem Rautenberg'schen Verfahren ist man im stande, den Harn bis auf 0,1 bis 0,2 cc Quecksilberlösung (= 1 bis 2 mg Harnstoff) mit Sicherheit auszutitrieren.

Bei der Berechnung des Harnstoffes aus obiger Titration hat man natürlich von der Gesamtmenge der zum Austitrieren (in b. α) gebrauchten Quecksilberlösung die dem Kochsalzgehalt entsprechende Menge (a. α) abzuziehen.

β) Ist die Kochsalzbestimmung nach a. β. ausgeführt worden, so setzt man zu 100 cc der Harnbarytlösung die dem gefundenen Chlor entsprechende Menge Silbernitratlösung zu (wobei ein geringer Überschuß von Silbernitrat nicht hindernd wirkt), füllt zu 150 cc auf, filtriert, versetzt 15 cc des Filtrates mit überschüssigem Calciumcarbonat und titriert wie oben bei b. Bei solcherweise ausgeführter Harnstofftitration ist natürlich kein Quecksilbernitrat für Kochsalz in Abzug zu bringen.

Bei jeder Harnstofftitrirung ist jedoch noch eine Correktion wegen des ungleichen Gehaltes an Harnstoff vorzunehmen. Man muß nämlich die Differenz zwischen „doppelter Menge der angewandten Harnstofflösung" und „verbrauchter Quecksilbernitratlösung" mit dem sogenannten Verdünnungscoëfficienten multiplizieren und das Produkt von der bei der Titration verbrauchten Menge Quecksilbernitratlösung abziehen. Für die zur Titration gelangenden 15 cc Harnbarytlösung wird er meist zwischen 0,08—0,04 liegen; er erfährt mit zunehmender Verdünnung eine Abnahme[10]). Strenge genommen soll der Verdünnungscoëfficient für jede Quecksilberlösung eigens ermittelt werden. Dieses kann auf folgende Weise geschehen:

---

[9]) Archiv für die gesammte Physiol. 1887, Bd. 40, S. 533—586.
[10]) Rautenberg, Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 23, S. 58.

Digitized by Google

Man ermittelt, wie viel cc Quecksilberlösung man nötig hat für 10 cc Normal-Harnstofflösung. Dann titriert man diese Harnstofflösung in verschiedener Verdünnung, z. B. 10 H[11]) + 5 H_2O, 7,5 H + 7,5 H_2O, 5 H + 10 H_2O, 3,75 H + 11,25 H_2O u. s. w. und dividiert in die Differenz zwischen der gefundenen und der berechneten Menge Quecksilberlösung mit der Differenz, die sich ergiebt zwischen der doppelten Anzahl cc der angewandten verdünnten Harnstofflösung und der dazu verbrauchten cc Quecksilberlösung.

Darstellung der Lösungen:

Über die Darstellung der für die obigen Untersuchungen nötigen Flüssigkeiten ꝛc. und über deren Beschaffenheit mag hier folgendes erwähnt werden.

a. Das salpetersaure Quecksilber muß chemisch rein sein. Dazu wird Quecksilber nach der Brühl'schen Methode[12]) (durch Schütteln mit einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von 5 g Kaliumbichromat im Liter ꝛc.), oder nach L. Meyer[13]) (durch Eisenchloridlösung) gereinigt. Man löst jetzt dieses reine Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure; nach Concentrieren und Erkalten der Lösung läßt man krystallisieren. Die Mutterlauge wird abgegossen, die Krystalle wäscht man zuerst mit etwas verdünnter Salpetersäure, sodann mit kaltem Wasser gut ab, löst sie in reiner Salpetersäure auf und erwärmt so lange, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, mit Chlornatrium vermischt, keine Trübung mehr zeigt. Es wird dann im Wasserbade bis zur Syrup-Consistenz eingedampft, mit dem 10 fachen Volumen Wasser verdünnt und wenn aus dieser Lösung in 24 Stunden basisches Salz sich abscheidet, dasselbe abfiltriert.

Die so dargestellte Quecksilberlösung wird zunächst auf ihren Quecksilbergehalt mittelst einer titrierten Kochsalzlösung und einer kalt gesättigten Lösung von gewöhnlichem, reinem phosphorsauren Natrium untersucht. Die titrierte Kochsalzlösung erhält man durch Auflösen von 10,852 g Chlornatrium (rein und geglüht) in 1 l Wasser. 10 cc der Quecksilberlösung werden, je nach der Concentration, mit dem 5- oder 10fachen Volumen Wasser verdünnt, von der so verdünnten Flüssigkeit wieder 10 cc abgemessen, diese mit 4 cc der phosphorsauren Natriumlösung (s. u.) versetzt und nun rasch, bevor der gebildete Niederschlag eine krystallinische Beschaffenheit annimmt, aus einer Bürette die titrierte Kochsalzlösung unter beständigem Umrühren zugegossen, bis der Niederschlag verschwunden und die Flüssigkeit wieder ganz klar geworden ist. Jeder cc der hierzu verbrauchten Kochsalzlösung entspricht 20 mg Quecksilberoxyd, und man kann hieraus leicht den Gehalt der verdünnten und so auch der concentrierteren Quecksilberlösung berechnen. Die letztere muß jetzt auf den Harnstofftiter gebracht, d. h. so weit mit Wasser verdünnt werden, daß sie in 1 l ungefähr 65 g Quecksilberoxyd enthält. Man verdünnt die conc. Quecksilberlösung aber nicht ganz, sondern nur annähernd bis auf diesen Punkt und macht sie erst mit einer Harnstofflösung von bekanntem Gehalt ganz fertig.

b. Harnstofflösung: Etwa 2 g von reinem, 3 mal aus absolutem Alkohol umkrystallisierten und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Harnstoff werden in Wasser gelöst, die Lösung bis 100 cc verdünnt und hiervon 15 cc in der oben (6. b) angegebenen Weise mit der nicht ganz bis auf den Harnstofftiter gebrachten Quecksilberlösung geprüft, also beobachtet, bei welchem Quantum der letzteren die Reaktion mit doppeltkohlensaurem Natrium eben deutlich hervortritt. Nach dem Resultat dieser Prüfung verdünnt man alsdann

---

[11]) H = Harnstofflösung.
[12]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 12, S. 204.
[13]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 12, S. 437.

Digitized by Google

schließlich die Quecksilberlösung noch so weit, daß 30 cc derselben genau 300 mg oder 1 cc 10 mg Harnstoff anzeigen.

Dieselbe Quecksilberlösung ist dann auch noch auf Kochsalz zu titrieren. Man nimmt 10 cc einer 2 procentigen Kochsalzlösung (200 mg Kochsalz enthaltend), fügt 3 cc einer 2 procentigen Harnstofflösung, 5 cc einer kalt gesättigten Lösung von reinem Glaubersalz hinzu und läßt die Quecksilberlösung zufließen, bis eine bleibende Trübung eintritt. Hiernach ist leicht zu berechnen, wie viel Kochsalz 1 cc der Quecksilberlösung entspricht.

c. Barytlösung. Die Barytlösung, welche man dem Harn vor der Untersuchung auf Kochsalz und Harnstoff zusetzen muß, wird bereitet durch Vermischen von 1 Volum einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Barium mit 2 Volum ebenfalls kalt gesättigtem Ätzbarytwasser.

d. Die Lösung von salpetersaurem Eisen (zur Ausscheidung der Hippursäure) erhält man durch Auflösen von Eisendraht in Salpetersäure, Kochen der Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung basischer Verbindungen, Verdünnen mit Wasser und Filtrieren.

e. Das doppelt kohlensaure Natrium bewahrt man trocken auf und spült jedesmal eine Portion desselben in einem kleinen Becherglase mit einer größeren Quantität kalten Wassers gut ab, um das vorhandene einfachkohlensaure Natrium zu entfernen, bevor man mit dem dünnen Brei des Bicarbonats in der oben angegebenen Weise den Harnstoff austitriert.

f. Calciumcarbonat, durch Lösen von Marmor in reiner Salzsäure, Ausfällen mit reiner Sodalösung, Abfiltrieren, Auswaschen, Trocknen ꝛc. dargestellt.

7. Zur Bestimmung der Hippursäure und Harnsäure dampft man 200 cc Harn im Wasserbade bis auf etwa 50 cc ein, versetzt mit 20 cc Salzsäure, erwärmt mäßig, läßt in der Kälte 48 Stunden stehen (am besten im Keller bei möglichst niedriger Temperatur), sammelt die ausgeschiedene rohe Hippursäure auf einem gewogenen möglichst kleinen Filter und wäscht mit kleinen Portionen möglichst kalten Wassers aus, bis die Flüssigkeit farblos abläuft und mit Silberlösung nur noch schwache Trübung giebt; hierauf wird bei 100° C. getrocknet und gewogen. Für je 6 cc der vom Filter ablaufenden Flüssigkeit addiert man, dem Löslichkeitsverhältnis der Hippursäure in kaltem Wasser entsprechend ($^1/_{600}$) = 10 mg zu dem direkt gefundenen Gewichte der Hippursäure hinzu. Die gewogene Hippursäure ist durch Verbrennen auf etwaigen Salzgehalt zu prüfen.

Diabetischen Harn läßt man vorher mit Hefe vergähren, stark eiweißhaltigen Harn befreit man vorher durch Coagulation mit einigen Tropfen Essigsäure vom Eiweiß.

In derselben Weise, wie die Hippursäure, wird auch die etwa vorhandene Harnsäure mittelst Salzsäure ausgeschieden, wobei man gewöhnlich für 100 cc der vorhandenen und verbrauchten Flüssigkeit noch 0,0048 g Harnsäure hinzurechnet. Um die hierbei in Lösung bleibende Harnsäure ebenfalls abzuscheiden, hat E. Salkowsky[14]) eine Methode vorgeschlagen, die jedoch mit obigem Lösungscoëffizienten nach Schwanert übereinstimmende Resultate giebt. In dem Harn der Pflanzenfresser sind meist nur Spuren von Harnsäure vorhanden, die nicht berücksichtigt werden; in dem Harn der fleischfressenden und von gemischter Nahrung lebenden Tiere ist dagegen die Menge der Harnsäure gewöhnlich eine größere als die der Hippursäure. Um

[14]) Zeitschr. f. anal. Chem. X, 243 u. XI, 234. Vgl. auch Schwanert, ebendas. XI, 356.

Digitized by Google

beide Säuren von einander zu trennen, behandelt man das Gemenge wiederholt mit 83grädigem Weingeist, welcher die Hippursäure leicht auflöst, während die Harnsäure darin fast unlöslich ist.

Bei der Harnsäurebestimmung muß etwaiges Eiweiß durch Coagulation entfernt werden; zuckerhaltiger Harn wird zuerst mit Bleizuckerlösung gefällt, filtriert, das Filtrat mit essigsaurem Quecksilberoxyd gefällt, der abfiltrierte Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtriert und das Filtrat nun mit Salzsäure versetzt.

8. Freie und gebundene Kohlensäure: 2 Portionen frisch aufgefangenen Harns, jede von etwa 100 cc werden, die eine mit einer reinen, die zweite mit einer ammoniakhaltigen Lösung von Chlorbarium versetzt, die Flüssigkeiten auf dem Dampfapparate bis nahe zum Kochen erhitzt, die Niederschläge auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet, gewogen und der Gehalt an Kohlensäure ermittelt.

9. Wenn auch Kohlenstoff und Wasserstoff in der organischen Substanz des Harnes bestimmt werden sollen, so geschieht dieses mittelst der Elementaranalyse, indem man 10 cc Harn im Gemenge mit feinem Quarzsand, welcher vorher mit Säuren ausgekocht, gewaschen und geglüht worden ist, oder im Gemenge mit präcipitiertem und geglühtem schwefelsauren Barium verdampft, den Rückstand vollständig austrocknet und mit chromsaurem Blei, gegen Ende der Operation im Sauerstoffstrome verbrennt.

10. Prüfung auf Eiweiß.

a) In ein kleines, enges Reagensgläschen läßt man einen Tropfen roter rauchender Salpetersäure einfließen und fügt dazu ca. 2 cc reiner conc. officineller Salpetersäure (spez. Gewicht 1,2). Auf dieses Säuregemisch schichtet man den durch Filtration zu klärenden Harn durch vorsichtiges Ausfließenlassen aus einem zweiten Reagensgläschen oder aus einer Pipette.

Ist Eiweiß vorhanden, so bildet sich an der Grenzschicht beider Flüssigkeiten eine nach oben und unten scharf begrenzte ringförmige Trübung. Täuschungen können in sehr conc. Harnen durch Ausscheidung von Harnsäure, Hippursäure und Harnstoff entstehen. In diesen Fällen ist aber der Ring nur nach unten scharf abgegrenzt, nach oben aber verschwommen breiter.

b) Nachweis durch Kochhitze.

α) Saurer Harn bedarf keines Zusatzes.

β) Alkalischem Harn wird soviel Essigsäure zugesetzt, bis er bleibend sauer reagiert.

Der ursprünglich saure oder der mit Essigsäure angesäuerte Harn wird im Reagensgläschen zum Sieden erhitzt und nach dem Kochen jedesmal, gleichgültig ob beim Kochen ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, mit etwas conc. Salpetersäure versetzt bis zur stark sauren Reaktion.

Entsteht im gekochten Harn ein flockiger, auch nach Zusatz von Salpetersäure bleibender Niederschlag, so ist die Gegenwart von Eiweiß erwiesen.

c) Man säuert den Harn reichlich mit Essigsäure an und setzt 2 bis 3 Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzu; bei Gegenwart von Eiweiß entsteht ein dichter weißer Niederschlag.

Soll das Eiweiß quantitativ bestimmt werden, so wird dasselbe nach (b) gefällt, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, mit diesem getrocknet und gewogen.

Digitized by Google

11. Wenn ferner im Harn Zucker enthalten ist, und dieser bestimmt werden soll, so muß der Harn vor allem eiweißfrei sein; enthält er Eiweiß, so wird dies zuerst nach 10. b) abgeschieden. Sodann verfährt man unter Anwendung der Fehling'schen Kupferlösung ganz in derselben Weise, wie in Kapitel „Futtermittel" „Zuckerbestimmung" angegeben ist. Der zu untersuchende Harn ist hierbei so zu verdünnen, daß er höchstens $^1/_2$—1% Zucker enthält; auch empfiehlt sich, stark gefärbten Harn vorher durch Tierkohle 2c., wie bei Rübensäften zu entfärben, oder man entfärbt den Harn mit Tierkohle bzw. Bleiessig und polarisiert das wasserhelle Filtrat. Die Halbschattenapparate mit Kreisgradteilung zeigen im 200 mm-Rohr pro 1 Grad Drehung = 0,94% Traubenzucker an.

Bei qualitativer Prüfung auf geringe Mengen von Zucker ist der Harn wiederholt (4—5 Mal) durch Tierkohle zu filtrieren; das wasserhelle Filtrat giebt dann eine ungleich bessere Zuckerreaktion mit der Fehling'schen Lösung als der ursprüngliche Harn. Noch weit schärfer ist die Reaktion nach Seegen[15]), wenn nach vollendeter Filtration die auf dem Filter befindliche Kohle mit wenig Wasser gewaschen und dieses Waschwasser (bei ursprünglich sehr gefärbten Harnen das zweite und dritte Waschwasser) zur Probe benutzt wird. Bei qualitativer Prüfung kann man auch nach Böttger verfahren: Zur eiweißfreien Harnprobe setzt man einen reichlichen Überschuß einer conc. Lösung von kohlensaurem Natrium, hierauf eine kleine Menge basisch salpetersauren Wismutoxyds und kocht. Enthält der Harn Zucker, so wird das weiße Wismutsalz unter Schwarzfärbung reduziert.

12. Die etwa vorhandene Phosphorsäure kann man mittelst einer titrierten Uranlösung in derselben Weise bestimmen, wie bei der Untersuchung der künstlichen Düngemittel beschrieben ist. Die zur Prüfung des Harns auf Phosphorsäure nötigen Lösungen von Uranoxyd und essigsaurem Natrium sind von gleichem Gehalt, wie dort angegeben ist; nur die zum Austitrieren der Uranlösung zu benutzende Phosphorsäurelösung nimmt man hier zweckmäßig in einem noch verdünnteren Zustande, nämlich so, daß sie in 50 cc genau 0,1 g Phosphorsäure (P_2O_5) enthält. Man bringt 50 cc des, wenn nötig, zuvor filtrierten Harnes in ein Becherglas, setzt 5 cc der essigsauren Ammonlösung hinzu, erwärmt und titriert mit der Uranlösung. Noch schärfer ist die Bestimmung, wenn man zunächst 50 cc Harn unter Zusatz von 20 cc Ammoniakflüssigkeit mit Magnesiamixtur fällt und zur vollständigen Ausscheidung des Niederschlages mehrere Stunden stehen läßt. Hierauf sammelt man das phosphorsaure Ammon-Magnesium auf einem kleinen Filter, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus und spritzt den Niederschlag darauf, nachdem man das Filter durchgestoßen hat, in ein Becherglas. Nach dem Erhitzen im Wasserbade setzt man tropfenweise Essigsäure bis zur vollständigen Lösung zu, verdünnt mit Wasser bis zu 50 cc, giebt 5 cc der essigsauren Ammonlösung hinzu und titriert mit der Uranlösung. Es ist wichtig, daß bei allen Versuchen eine stets gleiche Menge von essigsaurem Ammon in der betreffenden Flüssigkeit zugegen ist.

[15]) Zeitschr. f. analyt. Chemie XI. 355.

Digitized by Google

Sicherer ist es jedoch, die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (siehe unter „Düngemittel") zu bestimmen.

Um die an Erden gebundene Phosphorsäure allein zu bestimmen, versetzt man je nach der Concentration 100 oder 200 cc des filtrierten Harns mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und läßt 12 Stunden stehen. Der Niederschlag wird wie oben gesammelt, unter Erwärmen in möglichst wenig Essigsäure gelöst, bis auf 50 cc verdünnt und nach Zusatz von 5 cc der essigsauren Ammonlösung mit Uran titriert. Will man Kalk und Magnesia bestimmen, so löst man das Gemenge der Phosphate vor dem Glühen in möglichst wenig verdünnter Essigsäure auf, fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages das phosphorsaure Magnesium durch Übersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak.

13. Schwefelsäure: 50 oder 100 cc des filtrierten Harnes werden mit Salzsäure stark angesäuert, bis zum Sieden erhitzt und mit Chlorbariumlösung ausgefällt. Man läßt die Flüssigkeit noch einige Stunden in der Wärme stehen und filtriert die klare Flüssigkeit ab. Den Niederschlag rührt man noch wiederholt in heißem, etwas salzsäurehaltigem Wasser auf, läßt stets wieder absetzen, filtriert die klare Flüssigkeit und bringt den Niederschlag erst auf das Filter, wenn im Filtrat mit Schwefelsäure kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen von dem Filter getrennt und geglüht (das Filter für sich verbrannt), nach dem Glühen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (um durch organische Substanz etwa zu Schwefelbarium reduziertes schwefelsaures Barium wieder in letzteres überzuführen), befeuchtet und nochmals geglüht, bis die überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, hierauf nach dem Erkalten des Tiegels gewogen.

14. Um den Schwefel, der vielleicht als solcher und nicht blos als Schwefelsäure im Harne enthalten ist, zu bestimmen, werden 50 cc Harn in einem geräumigen Silbertiegel mit einigen Stücken von reinem Ätzkali und etwas Salpeter versetzt, vorsichtig abgedampft, der Rückstand stark geglüht und darin die Gesamtmenge der Schwefelsäure ermittelt.

2. Der Kot.

a) Allgemeine Untersuchung. Der Darmkot, zunächst der Pflanzenfresser, wird auf seine Bestandteile fast genau in derselben Weise untersucht und für die Untersuchung vorbereitet, wie die Grün- und Rauhfutterstoffe; ich verweise daher auf diesen Abschnitt, in welchem die betreffenden Untersuchungsmethoden ausführlich beschrieben sind. Nur hinsichtlich der Rohfaserbestimmung im Darmkot sei bemerkt, daß es wegen der reichlichen Beimengung von harzigen Gallenstoffen oft nötig ist, die Substanz zuerst mit Weingeist auszukochen, bevor man dieselbe der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge unterwirft. Auch ist zu beachten, daß mikroskopische Untersuchungen von großem Werte sind für die Beurteilung der mit dem Kot im unverdauten, jedoch oft mehr oder weniger veränderten Zustande aus dem Körper entfernten Futterbestandteile. Zu diesem Zwecke kann man eine Probe des zu untersuchenden Kotes in einem Beutel von feiner Leinewand unter kaltem Wasser längere Zeit kneten und drücken, bis das Wasser nicht mehr getrübt wird und aus dem Rückstand keine weiteren

Digitized by Google

löslichen Stoffe in die Flüssigkeit übergehen. Der Bodensatz, welcher in der Flüssigkeit bei längerem Stehen derselben sich bildet, wird unter dem Mikroskop mit Hülfe von Jodtinktur auf etwa vorhandene Stärkemehlkügelchen und außerdem auf unlösliche und schwerlösliche Salze und sandige Beimengungen 2c. untersucht; die filtrierte klare Flüssigkeit prüft man, ob sie vielleicht Zucker, gummiartige Substanzen, Milchsäure 2c. enthält. Ebenso wird der ausgewaschene Rückstand im Leinwandbeutel, entweder sofort oder nachdem die harzigen Stoffe durch Behandlung mit Alkohol entfernt worden sind, unter dem Mikroskop interessante Aufschlüsse liefern über den Verlauf des Verdauungsprocesses im lebenden Tierkörper.

b) Bestimmung der Stoffwechselprodukte im Kot. Dem Kot sind stets mehr oder weniger Stoffwechselprodukte, besonders solche von Gallenbestandteilen herrührend, beigemengt. Diese verursachen daher bei der Berechnung der Verdauungs-Coëfficienten einen Fehler, indem letztere in Wirklichkeit höher sind, als sie sich aus Futter- minus Kotbestandteilen berechnen. Das trifft besonders für die stickstoffhaltigen Stoffwechselprodukte zu, während die stickstofffreien dagegen zurücktreten und (bei etwa 1—3 % der Kottrockensubstanz) vernachlässigt werden können.

Die N-haltigen Gallenbestandteile sind löslich in Äther (Dyslysin), Alkohol (alle Bestandteile bis auf Dyslysin und Taurin) und in Wasser (in letzterem das Taurin). Man unterwirft daher nach den früheren Weender-Versuchen den Kot (lufttrocken) einer aufeinanderfolgenden Extraction mit Äther, Alkohol und Wasser, bestimmt in den Extracten den Stickstoff und zieht diese Menge (die Summe) vom Kotstickstoff ab, um als Rest die wirklich unverdaute Stickstoff-Substanz (das sog. Nuclein) zu erhalten. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß der Ätherextract und zum Teil auch Alkoholextract noch N-haltiges Chlorophyll einschließt, das Wasser aber außer Taurin auch noch sonstige N-Verbindungen löst.

E. Schulze und M. Märcker[16]) haben daher seiner Zeit den Taurin-Gehalt in der Weise ermittelt, daß sie den Schwefelgehalt des wässerigen Extractes bestimmten und daraus den Taurin-Gehalt berechneten — Taurin enthält 25,60 % Schwefel und 11,2 % Stickstoff.

Th. Pfeiffer[17]) hat folgende Methode, welche sich auf das Verfahren Stutzer's zur Bestimmung der Verdaulichkeit mit künstlichem Magensaft stützt, zur Bestimmung der Stoffwechselprodukte im Kot angegeben:

Vom frischen, also nicht getrockneten Kot werden gute Durchschnittsproben abgewogen, welche annähernd 1,5—2,0 g Kottrockensubstanz entsprechen, dieselben werden mit 200 cc Stutzer'scher Pepsinlösung aus der Schleimhaut von frischen Schweinemägen (vgl. Lösungen No. 17 am Schluß) versetzt und bei Bruttemperatur 24 Stunden unter allmählichem Zusatz von verdünnter Salzsäure, bis die Gesamtflüssigkeit 1 % HCl enthält, digeriert, dann filtriert, mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Der Filterrückstand wird incl. Filter — dessen Stickstoff ist in Abzug zu bringen, vgl. unter „Futtermittel" Bestimmung der verdaulichen Nh-Substanz

[16]) Journ. f. Landw. 1871. S. 49.

[17]) Zeitschr. für physiol. Chem. 1886. Bd. 10. S. 561 und Journ. f. Landw. 1886. Bd. 34. S. 425.

Digitized by Google

— zur N-Bestimmung verwendet. Indem man die auf diese Weise gelöste N-Menge vom Gesamt-Stickstoff des Kotes abzieht, erhält man den auf die Futterresiduen entfallenden, unverdauten Stickstoff bzw. durch Multiplikation mit 6,25 die unverdaute Nh-Substanz und indem man diese Menge von der im Futter verbrauchten Menge Nh-Substanz (N × 6,25) abzieht, erfährt man die wirklich verdaute Menge Nh-Substanz.

Selbstverständlich sind die auf diese Weise berechneten Verdauungs-Coëfficienten — Futter-N dividiert in verdauten N — mehr oder weniger wesentlich höher, als wenn die Nh-Stoffwechselprodukte nicht berücksichtigt werden und müssen die bis jetzt berechneten Verdauungs-Coëfficienten für Nh-Substanz, bei welchen die Stoffwechselprodukte außer Acht gelassen wurden, als mehr oder weniger zu niedrig bezeichnet werden.

Indes müssen die im Kot ausgeschiedenen Nh-Stoffwechselprodukte auf irgend eine Weise durch die Nh-Bestandteile des Futters wieder ersetzt werden und wenn das bisherige Verfahren, aus Futter-N minus Kot-N den Verdauungscoëfficienten zu berechnen, nicht richtig ist, insofern in Wirklichkeit von dem Futter-N mehr verdaut worden ist, so erfahren wir doch aus der einfachen Differenz Futter-N minus Kot-N die in dem Organismus wirklich verbliebene und nutzbar gemachte Nh-Substanz und mit dieser muß der praktische Landwirt einerseits für die Produktion von Körpersubstanz andererseits für die N-Gewinnung im Dünger rechnen.

Der Stallmist.

Bei der Untersuchung des Stallmistes[18]) wird der in Wasser lösliche und unlösliche Teil, jeder für sich der Analyse unterworfen, weil man bei der Probenahme beide Teile von einander getrennt erhält und weil es für die Beurteilung des Stallmistes von Wert ist, die Mengen der beiderlei Stoffe genau kennen zu lernen. Um eine Durchschnittsprobe des Stallmistes sich zu verschaffen, verfährt man am besten nach der folgenden Methode, welche auch der von G. Kühn[19]) angewendeten entspricht.

1. Probenahme. Ein größerer Düngerhaufen, aus welchem eine Mittelprobe genommen werden soll, wird zunächst zur Hälfte und bis zur ganzen Tiefe abgestochen und sodann ein etwa $^1/_3$ m breiter Streifen von der senkrechten Wand von oben nach unten und der ganzen Länge oder Breite nach möglichst scharf abgenommen. Die so gewonnene Masse bringt man unter Zerteilung der vorhandenen Klumpen und möglichst gleichförmiger Mischung in einen kleineren flachen, regelmäßig viereckigen und etwa $^2/_3$ m mächtigen Haufen, läßt das Ganze zusammenstampfen und schlägt mit Hülfe eines scharfen Beiles über Kreuz oder nach der Diagonale $^1/_3$ m breite Streifen heraus. Auf solche Weise erhält man eine ziemlich sichere Mittelprobe im Gewicht von 2—3 Centnern.

[18]) Als Beispiel einer ausführlichen Untersuchung von Stallmist sei verwiesen auf E. Wolff's Abhandlung: „Beobachtung über das chemische Verhalten des Stallmistes bei längerer Aufbewahrung" in Landw. Vers.-Stat. Bd. I. S. 123—146.

[19]) Landw. Vers.-Stat. XII. 123 ff.

Digitized by Google

Wenn bei Fütterungsversuchen mit einer geringeren Anzahl von Tieren der producierte Mist unter den letzteren liegen bleibt, also zu einer mehr oder weniger mächtigen Schicht sich ansammelt, so muß man einige Tage vor der Beendigung des Versuches das Einstreuen unterlassen, dagegen die ausgeschiedenen Exkremente gleichmäßig über den ganzen Stand verteilen. Man erreicht dadurch, daß auch die obere Schicht des Mistes gut zertreten wird und ihren sehr strohigen Charakter verliert. Behufs der Probenahme wird sodann durch Einhacken mit dem Beile ein dem ganzen Stand diagonal durchsetzender Streifen (15—32 cm breit) bis auf den Boden von dem übrigen Miste losgetrennt.

2. Verarbeitung der Probe. Die große Mittelprobe wird gewogen, mit etwa dem dreifachen Quantum Wasser übergossen, alles durcheinander gerührt und über Nacht stehen gelassen. Man gießt die Flüssigkeit durch ein genügend großes Coliertuch, übergießt nochmals den Rückstand mit einem gleichen Quantum Wasser, rührt um und läßt eine zeitlang stehen. Nachdem man wieder coliert hat, läßt man den Rückstand auf dem Coliertuche gut abtropfen, sodann an der Luft trocknen. Die beiden Flüssigkeiten werden tüchtig gemischt, zum Absetzen stehen gelassen, die klare Flüssigkeit abgehebert und der Rest derselben von dem Bodensatz durch Filtration abgetrennt. Die so erhaltene klare und gut gemischte gesamte Flüssigkeit wird gewogen.

Der auf dem Filter verbliebene und getrocknete Rückstand wird zu den lufttrockenen festen Bestandteilen der Mistprobe gegeben und ebenfalls diese ganze Menge gewogen.

Die ursprüngliche gewogene Mistprobe ist nunmehr in 2 Teile:

A. Spülwasser und

B. abgespülte Streu 2c.

zerlegt.

Der Teil B wird nach dem Abtrocknen an der Luft gewogen, durch ein Häckerlings-Sieb geschlagen und so die vorhandenen Strohteile (a) von den bröckligen und halbpulverigen Resten der Kotentleerungen (b) getrennt und letztere durch Zerreiben noch etwas gleichförmiger gepulvert. Das Stroh (a) läßt man auf einer Häckselbank ganz fein schneiden und nimmt davon, sowie von b eine dem Verhältnis a : b entsprechende Probe. Auf solche Weise erhält man auch von B eine richtige Durchschnittsprobe. Dieselbe wird bei 60°—70° C. weiter getrocknet, abermals gewogen und sodann in einem geeigneten Mahlapparat aufs feinste zerkleinert.

Unter Umständen kann der Teil B nach dem Abtrocknen an der Luft und nach dem Wägen auch direkt zu Häcksel geschnitten, letzterer gehörig gemischt und hiervon ein Teil zum Vortrocknen bei 60—70° C. 2c. genommen werden. In der gemahlenen luftrocknen Substanz wird der letzte Rest Wasser durch Trocknen bei 105—110° C. bestimmt und der Wassergehalt der ursprünglichen Probe berechnet, wie dieses unter „Grün- und Rauhfuttermittel" angegeben ist.

Die nach der angegebenen Methode erhaltenen beide Teile des Stallmistes, welche also einerseits die im Wasser löslichen (A), andererseits die unlöslichen Stoffe (B) enthalten, werden jeder für sich der chemischen Untersuchung unterworfen.

Digitized by Google

A. Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit.

Mit der wässerigen Düngerlösung sind, bei vollständiger Analyse derselben, folgende Bestimmungen vorzunehmen:

1. Von 300—600 g der Flüssigkeit (50—100 g des feuchten Mistes entsprechend) wird etwa ein Drittel unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln abdestilliert und das hierbei sich verflüchtigende Ammoniak, welches in der Vorlage mit titrierter Schwefelsäure sich vermischt, der Menge nach durch Zurücktitrieren bestimmt.

2. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wird sodann mit 1—2 g frisch gebrannter Magnesia versetzt, abermals ungefähr ein Drittel abdestilliert unter Auffangen des Destillates in vorgelegter titrierter Schwefelsäure und durch Zurücktitrieren das ursprünglich fester gebundene Ammoniak ermittelt.

3. Um die Salpetersäure im wässerigen Auszuge des Stallmistes zu bestimmen, kocht man 500 cc desselben anhaltend mit Kalkmilch, filtriert, scheidet aus dem Filtrat den Ätzkalk durch Einleiten von Kohlensäuregas ab, filtriert wieder, dampft bis auf ein kleines Volumen im Wasserbade ein und zersetzt die vorhandene Salpetersäure nach der Schlösing-Wagner'schen Methode mittelst einer salzsauren Lösung von Eisenchlorür oder nach der Reduktionsmethode mit Zink- und Eisenpulver (vergl. unter „Düngemittel": Bestimmung des Stickstoffs in Form von Salpetersäure S. 157 und 159).

4. Zur Bestimmung der Gesamtmenge des Stickstoffes dampft man etwa 200 g nach dem Neutralisieren mit Phenolschwefelsäure, unter Zusatz von etwas Gyps im Wasserbade in einem Hofmeister'schen Schälchen zur Trockne ein, zerdrückt in einer Porzellanschale das Schälchen mit dem Inhalt vorsichtig, bringt das Ganze verlustlos in einen Kolben, setzt Phenolschwefelsäure wie bei salpetersäurehaltigen Düngemitteln hinzu und verbrennt nach Kjeldahl (vergl. unter Düngemittel). Man kann auch 200 cc der Flüssigkeit nach Ansäuern mit Phenolschwefelsäure direkt im Glaskolben erst auf dem Wasserbade oder direkt über ganz kleiner Flamme einengen, bis das überschüssige Wasser verdunstet ist, und zuletzt unter Zusatz von mehr Phenolschwefelsäure nach Kjeldahl verbrennen.

Die Verbrennung des in Hofmeister'schen Glasschälchen eingedampften Rückstandes mit Natronkalk dürfte bei der bequemeren Kjeldahl'schen Methode wohl kaum mehr ausgeführt werden.

5. Weitere 200 g benutzt man zur Bestimmung der fertig gebildeten Schwefelsäure. Man übersättigt mit Salzsäure, erwärmt, filtriert, wenn eine Ausscheidung erfolgt und fällt wie gewöhnlich mit Chlorbarium in der Kochhitze. Der abfiltrierte, gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und geglüht, sodann mit etwas Salpetersäure angefeuchtet und wieder eingetrocknet, hierauf mit verdünnter Salzsäure digeriert, abermals abfiltriert und nach dem Trocknen, Glühen 2c. gewogen.

6. Der Rest des wässerigen Düngerextraktes (4—5000 cc) wird in einer Schale auf dem Dampfbade bis zur Trockenheit eingedampft, die Gesamtmenge des Rückstandes gewogen und einzelne Portionen desselben in folgender Weise verwendet:

Digitized by Google

a. In 2—3 g des Rückstandes ermittelt man durch Trocknen bei 110° C. die noch vorhandene Feuchtigkeit und verbrennt hierauf bei möglichst schwacher Hitze die organische Substanz, um den Gehalt an Gesamtasche zu finden. Mit der so gewonnenen Asche wird eine Kohlensäurebestimmung (S. 16) vorgenommen; die Differenz ergiebt die Menge der Reinasche. Wenn zur Zersetzung der „Rohasche" für die Kohlensäure-Bestimmung reine Salpetersäure benutzt worden ist, so kann die abfiltrierte Flüssigkeit auch zur Bestimmung des Chlors dienen, dessen Menge jedoch auf andere Weise (s. c.) kontrolliert werden muß.

b. Weitere 2—3 g der nicht veraschten Substanz werden zur Bestimmung der fertig gebildeten Kohlensäure verwendet.

c. Die Gesamtmenge des Schwefels neben der fertig gebildeten Schwefelsäure, der ganze Gehalt an Chlor, sowie die Phosphorsäure werden am besten in der Weise ermittelt, daß 2—3 g des trocknen Rückstandes nach dem Pulvern portionsweise mit einem Silberspatel in eine in einem Silbertiegel befindliche Schmelze von 6—8 Gewichtsteilen Ätzkali und $^1/_2$ Gewichtsteil Salpeter, unter fortwährendem Umrühren eingetragen und die ganze Masse zuletzt durch stärkeres Erhitzen weißgebrannt wird, was ohne Schwierigkeit zu bewirken ist. Die erkaltete Masse wird mit Wasser eingeweicht und mit reiner Salpetersäure übersättigt. Wenn alles gelöst ist, bringt man auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt nun 3 aliquote Teile.

α) In dem einen Teil bestimmt man Chlor, indem man, wenn nötig, zuerst filtriert und in der heißen Flüssigkeit mit Silbernitrat fällt, so lange im Kochen erhält, bis sich der Niederschlag gut zusammengeballt hat, dann rasch filtriert, mit heißem, destilliertem Wasser auswäscht und nach dem Trocknen das Chlorsilber im Porzellantiegel glüht und wägt.

β) Den zweiten Teil bringt man in einer Porzellanschale zur Trockne, dampft einmal mit Salzsäure zur Trockne ab, erhitzt eine halbe Stunde im Luftbade und scheidet auf diese Weise die Kieselsäure ab. Alsdann wird mit heißer verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Von der so gefundenen Schwefelsäure ist die fertig gebildete (s. 5.) abzuziehen und der Rest auf Schwefel in organischer Verbindung zu berechnen.

γ) Im dritten Teil scheidet man ebenfalls durch Eindampfen zur Trockne die Kieselsäure ab, nimmt dann jedoch mit Salpetersäure auf und bestimmt, nachdem man filtriert und ausgewaschen hat, im Filtrat die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (vergl. unter „Düngemittel").

d. Der Rest des trocknen Düngerextraktes wird unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln (s. Darstellung der Pflanzenasche) verbrannt und von der Asche etwa 3 g zur Bestimmung von Kieselsäure, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali und Natron benutzt, wobei man ganz nach denselben Methoden verfährt, wie dieselben für die Untersuchung einer an Kieselsäure armen Pflanzenasche weiter unten angegeben sind.

Digitized by Google

B. Untersuchung des festen Anteiles.

Der in Wasser unlösliche Teil des Stallmistes ist, nach dem Trocknen und gleichförmigen Zerkleinern der Masse, in ähnlicher Weise der chemischen Analyse zu unterwerfen, wie der lösliche Teil.

1. Wasser. In 10 g der Substanz wird durch Trocknen bei 110° C. die noch vorhandene Feuchtigkeit und daraus, wie bereits bemerkt, der Feuchtigkeitsgehalt der zuerst nach dem Auswaschen an der Luft getrockneten Masse in der bei „Grünfutter" unter Abschnitt „Futtermittel" angegebenen Weise berechnet.

2. Asche. Die oben zur Feuchtigkeitsbestimmung benutzten 10 g Substanz können durch vorsichtiges Verbrennen zur Gesamtasche-Bestimmung dienen.

Die so erhaltene Asche dient auch zur Ermittelung des etwaigen Kohlensäuregehalts, sowie des Chlors, wenn letzteres vielleicht in geringer Menge zugegen ist. Außerdem kann man die sandigen Beimengungen bestimmen, indem man den in Salpetersäure unlöslichen Teil der Asche mit kohlensaurem Natrium und etwas Ätznatronlauge auskocht, damit fast bis zur Trockne eindampft, hierauf den Rückstand mehrmals mit heißem Wasser auswäscht und nach dem Glühen wägt. Die Behandlung des in Säuren unlöslichen Rückstandes in gewöhnlicher Weise mit einer conc. Lösung von kohlensaurem Natrium genügt oft nicht, um die Gesamtmenge der Kieselsäure von den sandigen Bestandteilen der Asche zu trennen. Jedoch muß man beachten, daß von der Natronlauge manchmal auch etwas thonige Substanz gelöst wird und es ist daher rätlich, die Lösung nach Abscheidung der Kieselsäure noch auf Thonerde zu prüfen.

3. Stickstoff. Zur Bestimmung des hier nur in organischer Verbindung vorhandenen Stickstoffes werden 1—2 g der Substanz nach Kjeldahl oder auch mit Natronkalk verbrannt (vergl. unter „künstliche Düngemittel").

4. Schwefel. Auch die Menge des organisch gebundenen Schwefels ist in derselben Weise zu ermitteln, wie oben unter A. 6. c) angegeben wurde. Man verwendet hierzu 3—4 g der fein gepulverten Substanz. Fertig gebildete Schwefelsäure wird so gut wie gar nicht vorhanden sein und bleibt daher unberücksichtigt.

5. Asche-Bestandteile. Ein weiteres, ebenfalls genau abgewogenes Quantum von 50—100 g wird zunächst langsam und bei möglich niedriger Hitze in der Platinschale verkohlt, sodann die kohlige Masse mit concentrierter Lösung von Ätzbaryt durchfeuchtet und nach dem Eintrocknen bei erhöhter Temperatur zu Asche verbrannt. Überhaupt ist bei der Darstellung und chemischen Analyse der Asche ganz ebenso zu verfahren, wie bezüglich der kieselsäurereichen Pflanzenasche vorgeschrieben ist (s. Artikel „Pflanzenasche").

Digitized by Google

C. Berechnung der Resultate auf ursprünglichen Stallmist.

Die so für den flüssigen Teil A und den strohigen Teil B gefundenen Resultate müssen noch auf den ursprünglichen Gesamtstallmist umgerechnet werden.

1. Gesamtwassergehalt.

Den gesamten Wassergehalt bzw. Trockensubstanzgehalt des Stallmistes erfährt man, indem man den Trockensubstanzgehalt der wässerigen Düngerflüssigkeit A (nach A. 6. a) unter Hinzurechnung des nach A. 1 bestimmten flüchtigen kohlensauren Ammons zu dem Trockensubstanzgehalt des gesamten strohigen Anteils B (a + b, vergl. unter 2. „Verarbeitung der Probe" S. 135) hinzuaddiert und mit der angewendeten Menge des Gesamstallmistes in diese Summe dividiert.

Beispiel[20]). Gewicht der Gesamtprobe Stallmist 110,9 kg. Nach Einweichen in Wasser beträgt das Gewicht 310,5 kg; das der abgespülten und ausgepreßten Streu (B) unmittelbar nach Beendigung des Auspressens 104,0 kg; daher ist das Gewicht der Düngerflüssigkeit A = 310,5 — 104,0 = 206,5 kg.

Sind in der Düngerflüssigkeit gefunden:

Gelöste Stoffe überhaupt 3,90 % { 1,295 % Mineralstoffe. / 2,605 % organ. Stoffe.

Flüchtiges Ammoniak 0,0302

so beträgt die Trockensubstanz 3,9302 %

und die absolute Gesamt-Trockensubstanz in derselben $\frac{3{,}9302 \times 206{,}5}{100} = 8{,}1150$ kg.

Der Rückstand B wiegt nach dem Abtrocknen an der Luft 23,74 kg; durch Absieben desselben gewinnt man

a) 11,79 kg strohige Teile mit 81,64 % Trock.-Subst. = 9,62 kg Trocken-Substanz,

b) 11,95 kg bröcklige Masse mit 80,72 % Trock.-Subst. = 9,645 kg.

Wir haben daher in 110,9 kg ursprünglichem Stallmist:

		Trocken-Substanz.
In der Dünger-Flüssigkeit A	. . . . .	8,1159 kg
Im festen Teil B	a) strohige Teile . .	9,6200 „
	b) bröcklige Masse .	9,6450 „
	Summa	27,3809 kg

= 24,69 % Trocken-Substanz oder 75,31 % Wasser.

2. Andere Bestandteile.

Die anderen Bestandteile berechnen sich in derselben Weise.

Von dem festen Teile B (a u. b) des Mistes werden nach Zerschneiden des strohigen Anteiles a kleinere Proben im Verhältnis von 11,79 : 11,95 abgewogen, gemischt, erst bei 60—70° C. vorgetrocknet, gemahlen und die gemahlene Masse in vorstehender Weise weiter untersucht. Angenommen diese Mischung von B hat ergeben:

---

[20]) Vergl. G. Kühn: Landw. Versuchsst. Bd. 12. S. 124.

Digitized by Google

	Lufttrocken	Wasserfrei	Also in der Gesamt-Trockensubstanz
Wasser	7,65 %	—	9,62 + 9,45 = 19,265 kg
Stickstoff	0,243 „	0,263 %	0,0507 kg
Mineralstoffe	2,23 „	2,41 „	0,3653 „
Phosphorsäure	0,246 „	0,267 „	0,0504 „
Kali	0,051 „	0,055 „	0,0106 „

Ferner sollen gefunden sein für die Düngerflüssigkeit A:

	Proc.	Also in 206,5 kg Düngerflüssigkeit.
Lösliche Mineralstoffe	1,295 %	2,6742 kg
Gesamt-Stickstoff	0,232 „	0,4791 „
Davon als flüchtiges Ammoniak	0,0302 „	0,0624 „
„ gebundenes „	0,0121 „	0,0250 „
„ als Salpetersäure „	0,0089 „	0,0184 „
Phosphorsäure	0,109 „	0,2251 „
Kali	0,312 „	0,6443 „

Es sind demnach enthalten:

	In 110,9 kg des untersuchten Stallmistes. Kilo.	Also in 100 kg des natürlichen Stallmistes. Proc.
Wasser	83,5191 [21])	75,31
Oder Trockensubstanz	27,3809 [22])	24,69
Mineralstoffe (A + B)	3,0395	2,74
Organische Stoffe (aus der Differenz) [23])	24,3414	21,95
Gesamt-Stickstoff (A + B)	0,5298	0,478
Davon im ganzen löslich (A)	0,4791	0,432
„ als flüchtiges Ammoniak (A)	0,0624	0,055
„ gebundenes Ammoniak (A)	0,0250	0,023
„ als Salpetersäure (A + B)	0,0184	0,017
Phosphorsäure (A + B)	0,2755	0,248
Kali (A + B)	0,6549	0,591

Das vorstehende Verfahren zur Untersuchung des Stallmistes, denselben durch Behandeln mit Wasser in 2 Teile (A flüssigen Anteil und B strohige Masse) zu zerlegen, ist sehr umständlich und zeitraubend. Es läßt sich indes, wenn Stroh zu Einstreu gedient hat, nicht umgehen, weil es schwer hält, das Stroh so zu zerkleinern, daß durch Anwendung kleinerer Mengen Mist eine hinreichend gute Durchschnittsprobe erhalten wird. Wenn Torfstreu, Strohabfälle oder zerkleinertes Stroh zur Einstreu verwendet worden ist, oder wenn der Stalldünger einen stark verrotteten Zustand besitzt, dann kann man denselben auch direkt in Untersuchung nehmen, weil sich alsdann durch Ausstechen von größeren Würfeln aus demselben und durch Zerhacken dieser Einzelproben mit einem Hackemesser oder Beil oder scharfem Spaten in einem entsprechend großen Bottich der Stalldünger so weit zerkleinern läßt, daß auch kleinere Proben von 200—1000 g einem guten Durchschnitt entsprechen.

---

[21]) 110,9 — (8,1159 + 9,6200 + 9,6450) = 110,9 — 27,3809 = 83 . 5191 kg.

[22]) Trockensubstanz von A + B (a und b) = 8,1159 + 9,6200 + 9,6450 = 27,3809 kg.

[23]) 27,3809 — 3,0395 = 24,3414 kg.

Digitized by Google

a. Bestimmung des Wassers und flüchtigen Stickstoffs. Etwa 500—1000 g des feinst zerhackten Düngers werden in flachen Porzellanschalen bei 50—60° C. vorgetrocknet, zurückgewogen, gemahlen und wie bei „Grünfuttermittel" (siehe diese) weiter auf Gehalt an Wasser, Asche 2c. untersucht.

Eine zweite Menge, etwa 200—300 g des feinst zerhackten Düngers giebt man in eine geräumige Flasche und bestimmt darin, wie bei „Sauerfutter" angegeben ist, den flüchtigen Ammoniak-Stickstoff. Diese Menge wird der gefundenen Trockensubstanz zugezählt.

In derselben Probe kann man nach Zusatz von Wasser und gebrannter Magnesia das gebundene Ammoniak nach S. 136 bestimmen.

b. Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs. Von der thunlichst zerkleinerten Masse werden etwa 200 g oder mehr abgewogen und diese nach und nach mit der zu der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl verwendeten Schwefelsäure in einer Porzellanschale mit einem Pistill leicht verrieben. Schale + Pistill sind vorher gewogen. Man trägt unter fortwährendem Rühren den abgewogenen Mist portionsweise ein, indem man jedes Mal wartet, bis die eingetragene Portion zu einem flüssigen Brei zergangen ist, was bei der starken Erwärmung leicht von statten geht. Auf 200 g Mist sind etwa 150—200 cc Schwefelsäure erforderlich. Sind merkliche Mengen Salpetersäure vorhanden, so wendet man zur Hälfte Phenolschwefelsäure an (vergl. „Düngemittel" Salpetersäure-Bestimmung). Nach dem Erkalten der dickflüssigen, breiigen Masse wird zurückgewogen und nun von derselben unter gehörigem Umrühren mit einem Porzellanlöffel 20—40 g, etwa 2—3 g Dünger-Trockensubstanz entsprechend, in den zu den N-Bestimmungen dienenden Kolben abgewogen. Die Wägung kann auf einer Wage ausgeführt werden, die noch 1 cg genau angiebt; eine größere Genauigkeit ist bei der großen verwendeten Menge Substanz nicht erforderlich. Man giebt dann noch etwa 10—15 cc Kjeldahl-Schwefelsäure (bzw. Phenolschwefelsäure) hinzu, erhitzt erst mit kleiner Flamme, bis alles Wasser verdunstet ist, und schließlich in üblicher Weise mit starker Flamme, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist.

Sind z. B. 200 g Stallmist verwendet und beträgt das Gewicht der dickflüssigen breiigen Masse 650,55 g, so entspricht 1 g der letzteren = 0,3074 g Stallmist; sind von der breiigen Masse 21,25 g abgewogen, entsprechend 21,25 × 0,3076 = 6,5322 g Stallmist, und hierin 0,02818 g N gefunden, so enthält derselbe 0,431% Gesamt-N.

Die Stickstoffbestimmungen in der dickflüssigen breiigen Masse fallen stets sehr genau übereinstimmend aus.

V. Jauche.

Die aus den Ställen abfließende Jauche und sonstige Düngerflüssigkeiten werden im allgemeinen wie die unter Stallmist gewonnene Düngerflüssigkeit A oder auch wie „Harn" S. 122 untersucht.

Im allgemeinen genügt eine Bestimmung des Gesamtstickstoffs, des Ammoniak- event. Salpetersäure-Stickstoffs, des Kalis und der Phosphorsäure

Digitized by Google

1. Gesamtstickstoff vergl. S. 124.
2. Ammoniak-Stickstoff vergl. S. 124.
3. Salpetersäure-Stickstoff vergl. S. 136.
4. Asche, Kali und Phosphorsäure vergl. S. 124 bzw. unter „Pflanzenasche".
5. Trockensubstanz vergl. S. 122.

Einstreu- und Conservierungsmittel für Stallmist.

I. Einstreumittel, Stroh, Torfstreu etc.

Zur Einstreu in die Ställe werden verwendet: Stroh und Strohabfälle aller Art, Laub, Sägespäne, Holzwolle, Torfstreu, Moos, Haidekraut und Plaggen bzw. Erde.

Die Untersuchung derselben erstreckt sich fast ausschließlich auf ihr Wasseraufsaugungsvermögen. Gröbere Materialien wie Stroh, Moos, Haidekraut werden für den Zweck zu Häcksel von 1,5—3,0 cm Länge zerschnitten, Torfstreu zerzupft, erdige Stoffe gröblich zerkleinert und von den Materialien durch Mischen bzw. Vermengen gute Durchschnittsproben verwendet.

Die Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe ist bei den Streumaterialien, besonders bei Torfstreu nicht leicht. Die Torfstreu zieht sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft an; man muß daher die Einzelproben aus der Mitte mehrerer Ballen entnehmen, was nur dadurch zu erreichen ist, daß man die Ballen entweder öffnet und auseinanderlegt, oder dadurch, daß man an einer geeigneten Stelle der Ballen die äußere Schicht bis zu etwa 25—30 cm entfernt und dann erst von den inneren Partieen derselben Einzelproben für die Untersuchung entnimmt. So werden an 3 Stellen jedes Ballens und mindestens von 3—4 Ballen Einzelproben entnommen, diese 9 bzw. 12 Einzelproben gemischt und hiervon $^1/_4$—$^1/_2$ kg in trocknen Blechschachteln mit gut schließenden Deckeln zur Untersuchung eingesandt.

1. Bestimmung des Wassers.

5—10 g der gut durcheinander gemengten Mittelproben werden in üblicher Weise bis zur Constanz des Gewichtes bei 105—110° C. getrocknet. Bei Torfstreu werden stets 2 Bestimmungen ausgeführt. Gute Torfstreu soll nicht mehr wie 20—25% Wasser enthalten.

2. Bestimmung des Wasseraufsaugungsvermögens.

Man pflegt dasselbe wohl einfach in der Weise zu bestimmen, daß man eine bestimmte Gewichtsmenge in einer Schale längere Zeit mit Wasser tränkt, dann das überschüssige Wasser auf einem feuchten Papierfilter oder einem mit Glaswolle locker verschlossenen Trichter unter Bedecken des Trichters abtropfen läßt und die mit Wasser gesättigte Masse in einer bedeckten, vorher gewogenen Schale rasch wägt.

Weit besser aber ist das Verfahren, welches die Moorversuchsstation bei Torfstreu anwendet, und welches nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Dr. Br. Tacke, wie folgt, ausgeführt wird:

Digitized by Google

10 g der zerzupften und gut gemischten Probe werden mit Wasser bis zum starken Kochen erhitzt, um alle Luft auszutreiben und eine vollkommene Benetzung zu erzielen. Stark trocken gewordene Proben benetzen sich bisweilen nur sehr schwierig, dasselbe tritt sofort ein, wenn einige Tropfen Ammoniak zugesetzt werden.

Ein aus grobmaschigem Drahtgewebe gefertigter, an einer Seite offener Würfel von ungefähr 1 l Größe (die Seite je 10 cm) wird so mit Filtrierpapier ausgekleidet, daß dasselbe auf dem Boden und an den Wandungen vollkommen anliegt, in eine tiefe Schale gestellt und mit Wasser gefüllt, welches durchfiltriert, Papier und Drahtgewebe vollkommen benetzt. Nach 5 Minuten dauerndem Abtropfen auf einem Drahtgestell tariert man den Würfel mit einer untergelegten Schale. Die durch Kochen mit Wasser gesättigte Torfstreuprobe wird nach dem Erkalten in den Würfel gebracht und derselbe wiederum nach 5 Minuten langem Abtropfen mit der zugehörigen Schale gewogen. Die Gewichtszunahme ist gleich der Summe des Gewichtes der angewendeten Torfstreuprobe und des von derselben aufgenommenen Wassers.

Zur Herstellung der Drahtgewebe-Würfel kann man wenigstens für die Untersuchung von gutem, also wenig erdige Substanz enthaltendem Torfstreumaterial die feine Drahtgaze benutzen[24]), wie sie für die Feinmehlsiebe bei Thomasphosphatmehl verwendet wird; eine Einlage von Filtrierpapier ist bei diesen nicht nur unnötig, sondern sogar dem schnellen Ablaufen hinderlich. Man muß nur dafür sorgen, daß das Drahtgewebe stets fettfrei bleibt, da es sich sonst nur unvollkommen mit Wasser benetzt.

Das Wasseraufsaugungsvermögen des Materials wird für einen Gehalt desselben von 20 % Wasser berechnet.

Angenommen, eine Torfstreu enthält 28,45 % Wasser oder 71,55 % Trockensubstanz; 10 g derselben = 7,155 g Trockensubstanz nehmen so viel Wasser auf, daß sie nach der Sättigung im Ganzen 78,8145 g wiegen; es haben daher 7,155 g Torfstreu-Trockensubstanz 78,8145—7,1550 g = 71,6595 g Wasser aufgenommen, folglich vermögen 100 g Torfstreu-Trockensubstanz $\frac{71{,}6595 \times 100}{7{,}155} = 1001{,}5$ g Wasser oder Torfstreu von 80 % Trockensustanz $\frac{1001{,}5 \times 80}{100} = 801{,}2$ g Wasser aufzunehmen d. h. ein Gewichtsteil wasserfreie Torfstreu absorbiert die 10,02fache, 1 Gewichtsteil Torfstreu von normal gedachtem Wassergehalt die 8,01fache Menge Wasser.

Für die wirklich untersuchte Torfstreu mit 28,45 % Wasser berechnet sich das Wasseraufsaugungsvermögen pro 100 zu $\frac{71{,}55 \times 1001{,}5}{100} = 716{,}6$ g oder 1 Gewichtsteil dieser Torfstreu vermag die 7,17fache Menge Wasser aufzunehmen.

3. Bestimmung des Stickstoffs.

Derselbe wird wie üblich nach Kjeldahl (vergl. unter „Düngemittel") bestimmt, indem man wie bei Torfstreu und hinreichend feinpulverigen Materialien 2—3 g der guten Mittelprobe direkt verwendet, oder indem

[24]) Glattes Gewebe Nr. 100 zu beziehen von Amandus Kahl, Hamburg.

Digitized by Google

man eine größere Menge grobstengeliger Materialien erst vorher bei 50° bis 60° C. trocknet, zurückwägt, mittelst der Schrotmühle pulverisiert (vergl. unter „Futtermittel), hiervon 2—3 g nimmt und den Gehalt der lufttrocknen Substanz an Stickstoff auf ursprünglichen Wassergehalt umrechnet oder indem man nach S. 141 unter b verfährt.

4. Bestimmung der Asche und des Sandes.

5—10 g des gut gemischten bzw. zerkleinerten Materials werden wie üblich verascht (vergl. unter „Moorboden" bzw. „Pflanzenasche") und in der Asche, wenn nötig, der Gehalt an Sand und Thon in der Weise bestimmt, daß man die Asche in kochender Salzsäure löst, filtriert, auswäscht, den Rückstand von dem Filter in eine Schale spült, hinreichend mit einer Lösung von Natriumcarbonat auskocht, durch dasselbe Filter filtriert, auswäscht und den Rückstand nach dem Trocknen glüht und wägt.

Gute Torfstreu soll nicht mehr als 2 % Asche enthalten.

Etwaige weitere Bestandteile in der Asche werden wie bei „Pflanzenasche" (siehe dort) bestimmt.

5. Zur Beurteilung der Einstreumittel.

Der Wert der Einstreumittel hängt in erster Linie wesentlich von dem Wasseraufsaugungsvermögen ab, dann aber auch davon, wie sich die Teile desselben, ob fest oder locker, unter den Tieren bzw. in den Düngergruben zusammenlagern. Je fester sich die Teile an einander lagern, je weniger Luft also eingeschlossen bleibt bzw. zutreten kann, um so besser für die Conservierung des Stallmistes; denn die Verluste an Stickstoff bzw. organischen Stoffen überhaupt sind um so größer, je mehr Luft zutreten kann. Aus dem Grunde sind grobstengelige, harte Einstreumittel wie z. B. Haidekraut, Kartoffelkraut 2c., ferner alle erdigen Einstreumittel zu verwerfen, weil sie der Luft zu viel Zutritt gestatten und sich erstere ebenso wie Sägespähne zu schwer zersetzen.

Im allgemeinen geht die Dichtlagerung mit dem Wasseraufsaugungsvermögen zusammen, d. h. je größer das letztere, um so dichter die Lagerung und umgekehrt.

Bei Beurteilung der Frage, ob ein Moor zur Torfstreu-Bereitung geeignet ist, ist zu beachten, daß die Schichten eines und desselben Moores in der Tiefe wie an verschiedenen Punkten in schnellem Wechsel häufig bedeutende Unterschiede in der Zusammensetzung aufweisen. Es empfiehlt sich daher, an mehreren Stellen der Fläche am besten Profile aus der ganzen Höhe der in Betracht kommenden Schichten zu entnehmen und die einzelnen Schichten, sofern sie äußerlich verschieden sind, getrennt zu untersuchen.

Aus der äußeren Beschaffenheit der Probe, aus den Resten der Pflanzen, durch welche sie gebildet worden, aus dem Grade, bis zu welchem die Humifikation fortgeschritten ist, läßt sich von vornherein schon ein ungefährer Schluß auf die Brauchbarkeit des Moores ziehen. Je weniger zersetzt das Moor ist, desto größer ist sein Vermögen Wasser aufzunehmen, desto geringer ist der Abfall an Staub bei der Verarbeitung desselben zu Torfstreu. Auf letzteren Umstand muß besonders bei Grastorfproben geachtet werden.

Digitized by Google

II. Conservierungsmittel für Stallmist.

Zur Bindung des Stickstoffs im Stallmist bzw. zur Verhütung von Stickstoffverlusten aus demselben werden in Vorschlag gebracht: Gyps, Superphosphatgyps d. h. freie bzw. wasserlösliche Phosphorsäure enthaltender präc. Gyps, Phosphatgyps (Auslaugungsrückstand von der Darstellung des sog. Doppeltsuperphospats), ferner Kainit, Kieserit, Eisenvitriol und für Jauche auch eine phosphorsäurehaltige Schwefelsäure.

Über die Untersuchung dieser Einstreu- und Conservierungsmittel vergl. unter „Düngemittel" die betreffenden Kapitel.

Die Wirkung derselben beruht darauf, daß sie einerseits wie freie Säure direkt das Ammoniak oder wie Gyps, Kainit und Kieserit nach Umsetzung in kohlensaures Calcium 2c. und schwerer flüchtiges schwefelsaures Ammon z. B. $Ca\,SO_4 + (NH_4)_2\,CO_3 = Ca\,CO_3 + (NH_4)_2\,SO_4$ das leichtflüchtige, kohlensaure Ammon binden, andererseits wie freie Phosphorsäure, Kainit, Kieserit und Eisenvitriol als antiseptische Mittel die Fäulnis hemmen und dadurch vor Stickstoff-Verlusten schützen.

Aus dem Grunde aber sind Kainit, Kieserit und Eisenvitriol am wenigsten geeignet für die Einstreu, weil der Landwirt behufs schnellerer Wirkung des Stallmistes eine gewisse Zersetzung (Verrottung) desselben wünscht; auch können diese drei Salze bei Verletzung und bei offenen Wunden der Tiere nachteilig wirken, wozu bei Eisenvitriol noch hinzukommt, daß er unter Umständen auch schädlich für die Pflanzen wirkt.

Der Gyps wirkt auch nur dann günstig, wenn der Stallmist gleichzeitig hinreichend vor Luftzutritt geschützt wird. Kann zu einem solcherweise behandelten Dünger ungehindert Luft zutreten, so kann der Gyps sogar nachteilig wirken, weil das gebildete Calciumcarbonat die Oxydation der organischen N-haltigen Substanz und damit die Verflüchtigung von Stickstoff befördert; denn nach den angestellten Versuchen geht der Stickstoffverlust mit der Menge der gebildeten Salpetersäure parallel, d. h. je mehr Salpetersäure gebildet wird, desto größer der N-Verlust.

Das beste Conservierungsmittel für den Stallmist ist daher die thunlichste Abhaltung der Luft d. h. Schutz vor Luftzutritt wie vor Regen und Sonnenschein.

Auch kommt für die Anwendbarkeit dieser Conservierungsmittel in Betracht, daß sie zu einem angemessenen Preise zu haben sind; bei hohen Transportkosten rentieren dieselben im allgemeinen nicht mehr (vergl. hierüber des Verfassers Schrift: Wie kann der Landwirt den Stickstoffvorrat in seiner Wirtschaft erhalten und vermehren? (Berlin 1887 S. 122—125).

Digitized by Google

Künstliche Düngemittel.

Allgemeine Untersuchungs-Methoden.

A. Stickstoffbestimmung.

I. Gesamtstickstoff.

1. Methode von Will-Varrentrapp.

Dieselbe möge hier wie ebenso die Dumas'sche Methode noch beschrieben werden, wenngleich sie nach Einführung der Kjeldahl'schen Methode (unter Nr. 3) nur selten mehr angewendet wird. Die Will-Varrentrapp'sche oder sog. Natronkalk-Methode ist überall anwendbar mit Ausnahme bei salpetersäurehaltigen Stoffen. Ein 30—35 cm langes, 12 mm weites, an einem Ende in eine schief aufwärts gebogene Spitze ausgezogenes und zugeschmolzenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase wird einige cm weit mit körnigem, stickstofffreiem, beim Glühen nicht zusammensinterndem Natronkalk beschickt, sodann die gut zerkleinerte und mit feinpulverigem Natronkalk innig gemischte Substanz (1—2 g) quantitativ in die Röhre gebracht, bis auf etwa 4 cm mit körnigem Natronkalk nachgefüllt, mit einem Asbestpfropfen versehen, durch leichtes Aufklopfen ein Kanal gebildet und nun mittelst eines durchbohrten Kork- oder Gummistopfens am besten mit einer Péligot'schen U-förmigen Kugelröhre verbunden, in welcher letzterer titrierte Schwefelsäure vorgelegt ist.

Man bringt die Röhre in den Verbrennungsofen, erhitzt zunächst den vorderen 4 cm langen Teil derselben, schreitet damit langsam gegen hinten zu fort und verfährt wie bei einer gewöhnlichen Elementaranalyse. Nach der Verbrennung und dem Erkalten der Röhre kneift man die am Ende derselben befindliche Spitze ab und saugt unter Auslöschen der Flammen bzw. unter Entfernung des Kohlefeuers einen Luftstrom durch, um alles Ammoniak in die vorgelegte Säure zu bringen. Wenn soweit fertig, spült man den Inhalt der Vorlage quantitativ in eine Porzellanschale und titriert die überschüssige Säure mit Natron- oder besser mit Barytlauge, unter Zusatz von Cochenille- oder Lakmustinktur als Indikator. Phenolphtalein und Rosolsäure sind für diesen Zweck nicht geeignet.

Wenn nach diesem Verfahren die Stickstoffbestimmung in größerer Anzahl ausgeführt werden soll, empfiehlt es sich, die Verbrennung in einem eisernen Rohre im Wasserstoffstrome vorzunehmen; hierbei bringt man

Digitized by Google

das Gemenge der Substanz mit Natronkalk in ein Eisenblechschiffchen. (Vergl. R. Fresenius, Quant. Anal. 6. Aufl. 2. Bd. 72 u. 725.)

Bei sehr stickstoffreichen Substanzen mischt man vorteilhaft etwas chemisch reinen Zucker bei. Die Mischung der Substanz mit Natronkalk nimmt man unter nicht zu starkem Aufdrücken in einer Porzellanschale vor; hat man bei Anwesenheit von Ammonsalzen jedoch auf diese Weise einen Verlust zu befürchten, so wird die Mischung erst in der Röhre mittelst eines korkzieherartigen Kupferdrahtes vollzogen oder bei feuchten Substanzen, indem man die Röhre wie üblich beschickt, erst etwas groben, dann eine Schicht feinen Natronkalk, hierauf die Substanz, danach wieder etwas feinen und zuletzt groben Natronkalk einfüllt; man läßt einen freien Raum von 7—10 cm, giebt einen Asbestpfropfen hinzu, verschließt mit dem Glasröhrchen, welches man inwendig etwas anfeuchtet und mischt jetzt erst die Substanz durch Drehen und Auf- und Abwärtsbewegen der Röhre mit dem feinen Natronkalk. Auf diese Weise ist ein Entweichen von Ammoniak ausgeschlossen. Ist die Substanz flüssig, so bringt man sie in kleinen zugeschmolzenen Glaskugeln zwischen den pulverigen Natronkalk in die Röhre und nimmt letztere etwas länger.

Anstatt der Péligot'schen U-förmigen Röhre kann auch der Varrentrapp-Will'sche oder Arendt-Knop'sche Kugelapparat, oder die T. Bolhard'sche Vorlage angewendet werden.

Anstatt titrierter Schwefelsäure wird auch wohl Salzsäure vorgelegt, nach der Verbrennung die aus der Vorlage gespülte Flüssigkeit mit reinem Platinchlorid eingedampft, der Platinsalmiak gewogen oder derselbe geglüht und das metallische Platin gewogen. Wenn sich flüchtige stickstoffhaltige Basen neben Ammoniak gebildet haben, darf der Platinsalmiak nicht gewogen werden; in diesem Falle bestimmt man durch Titration oder durch Glühen des Platinsalmiaks aus dem gewogenen Platin den Stickstoff.

Nach den vergleichenden Versuchen von U. Kreusler[1]) liefert die Natronkalk-Methode bei gewissen Substanzen (so Milch- und Kleberproteinstoffen) stets mehr oder weniger ungenaue, d. h. zu niedrige Resultate gegenüber der gasvolumetrischen Methode von Dumas. Wenngleich sich diese Differenzen zum Teil durch gewisse Abänderungen (z. B. Anwendung eiserner Röhren, eines feuchten Wasserstoffstromes, Vermischen der frischen Milch unmittelbar mit dem Natronkalk 2c.) wesentlich verringern lassen, so empfiehlt sich doch, zur Erzielung sicherer Resultate eine der folgenden Methoden anzuwenden, von denen die neuere, die Kjeldahl'sche Methode, die Verbrennung mit Natronkalk auch an Einfachheit der Ausführung übertrifft.

2. Methode von Dumas.

Dieselbe kann zwar bei jeder Substanz angewendet werden, ist aber sehr umständlich.

In eine gläserne, an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre von 70—80 cm Länge bringt man zuerst eine 15—20 cm lange Schicht reines und trockenes doppeltkohlensaures Natrium oder Magnesit, darauf 4—6 cm weit reines Kupferoxyd, dann das höchst innige Gemenge der gewogenen Substanz mit feinem Kupferoxyd, weiter 20—30 cm reines gekörntes Kupferoxyd, und füllt schließlich die Röhre mit metallischem Kupfer in Form einer Drahtspirale oder von Kupferspänen. Man verbindet die Röhre mit dem Gasleitungsrohr, stellt durch leichtes Aufklopfen einen Kanal

[1]) Landw. Versuchsst. Bd. 31. S. 248.

Digitized by Google

her, bringt sie in den Verbrennungsofen und taucht das Gasleitungsrohr in eine Quecksilberwanne. Man erhitzt zuerst einen Teil des doppeltkohlensauren Natriums, um durch Kohlensäure die Luft auszutreiben. Ist letzteres erreicht, so stülpt man in der Quecksilberwanne über das Ende des Gasentwicklungsrohres eine mit Quecksilber gefüllte, graduierte umgekehrte Bürette und läßt in letzterem mittelst Pipette einige cc conc. Kalilauge aufsteigen. Man erhitzt zuerst das metallische Kupfer, dann die reine CuO-Schicht im vorderen Teil und schreitet allmählich mit dem Erhitzen nach hinten zu fort. Nach erfolgter Verbrennung wird der noch übrige Teil des doppeltkohlensauren Natriums erhitzt und durch die Kohlensäure aller Stickstoff in die Bürette getrieben. Ist durch vorsichtiges Umschwenken alle Kohlensäure von der Kalilauge absorbiert, so stellt man die Bürette in ein großes Gefäß mit Wasser, wobei das N-Volumen durch Wasser abgesperrt wird, wartet, bis die Temperatur sich ausgeglichen hat und bringt das Wasser in der Bürette und im Gefäß in gleiches Niveau. Man beobachtet jetzt das Gasvolumen, die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, reduziert das abgelesene Volumen auf 0^0 und 760 mm Luftdruck und berechnet unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes aus dem erhaltenen Volumen Stickstoff dessen Gewicht (vergl. die Dietrich'sche Tabelle für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff, Tabelle II am Schluß).

U. Kreusler[2]) hat zu dieser Methode eine Reihe Verbesserungen vorgeschlagen, von denen hier die hauptsächlichsten hervorgehoben werden mögen.

Um die Luft möglichst vollständig aus dem Verbrennungsrohr zu beseitigen, bedient sich Kreusler der Kohlensäure in Verbindung mit Evacuieren mittelst einer Quecksilberluftpumpe, welche zu ihrem Betriebe wieder eine Wasserstrahlpumpe erfordert.

Um die Kohlensäure möglichst rein und in hinreichender Menge zu erhalten, entwickelt er sie in einem U-förmigen, mehrere Vorteile in sich schließenden Apparate, aus geschmolzenem Natriumcarbonat durch Schwefelsäure von hoher Concentration und erzielt so ein Gas, welches nur mehr $^1/_{5000}$ Luft einschließt. Der Apparat läßt ein Entleeren der verbrauchten Säure, sowie ein Nachfüllen neuer Säure zu, ohne daß gleichzeitig Luft mit eingeführt wird.

Der obige Zweck kann auch erreicht werden ohne Evacuieren, blos durch abwechselndes Einleiten von Kohlensäure und vorsichtiges Erwärmen, wobei jedoch die Temperatur 100^0 C. nicht übersteigen darf.

Anstatt Kupferoxydpulver verwendet U. Kreusler Kupferoxydasbest, um die Verbrennung leichter vollständig (einem Zuviel durch unverbrannte Kohlenwasserstoffe vorzubeugen) auszuführen, dann aber auch, weil aus diesem die Luft bei weitem leichter auszutreiben ist als aus dem pulverförmigen Kupferoxyd.

Ebenso verwendet er als metallisches Kupfer Kupferasbest, welcher den überschüssigen Sauerstoff besser bindet und etwaige Stickstoffoxyde unverhältnismäßig besser reduziert als Kupferspäne oder Kupferspiralen.

---

[2]) Versuchs-Stationen. 1885. Bd. 31. S. 207 ff.

Digitized by Google

Um die Verbrennung zuverlässig ohne Verlust auszuführen, d. h. um einem Minus durch Nichtverbrennen von Resten stickstoffhaltiger Kohle vorzubeugen, wird hinter der Substanz Sauerstoffgas in einem Messingblechschiffchen aus einem Gemisch von 1 Volum geschmolzenem, sodann gepulvertem chlorsauren Kalium und $1^1/_2$ Volum feinem Kupferoxyd erzeugt. Gewöhnlich genügen für je eine Verbrennung 3 g chlorsaures Kalium.

Die Verbrennung geschieht in einem beiderseits offenen, 115 cm langen, ca. 14 mm weiten gläsernen Verbrennungsrohr, welches ungefähr in der Mitte (a) einen Pfropf von Kupferoxydasbest erhält, an den sich nach links eine kurze Schicht körnigen Kupferoxyds und sodann der Haupt-

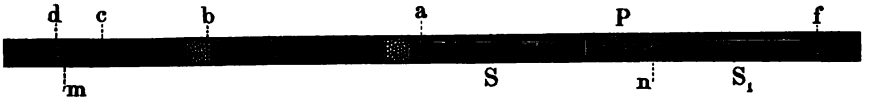


Fig. 13.

masse nach Kupferoxydasbest (Gesamtlänge a—b etwa 28 cm) anschließt. Es folgt nun metallisches Kupfer (in einer Gesamtlänge b—c von etwa 14 cm) und zwar zuerst eine kurze Schicht in compacter Form, der Hauptlänge nach aber Kupferasbest und zum Schluß nochmals (etwa 6 cm lang c—d) Kupferoxydasbest. Um eine zu dichte Füllung zu vermeiden, wird vor der Beschickung in diese linke Hälfte des Rohres von a bis d eine Kupferdrahtspirale eingelegt und zwischen diese erst die Materialien eingefüllt; sollte trotzdem eine Stelle zu dicht geworden sein, so genügt ein leises Ziehen an dieser Spirale, um dem Übelstande abzuhelfen.

Nach rechts folgt das aus kartenblattstarkem Messingblech bestehende Schiffchen (S) mit der Substanz, dann ein mit Kupferoxydasbest ausgestopfter Cylinder von Platingewebe (P) und schließlich ein zweites Messingblechschiffchen (S_1) mit der Sauerstoffmischung.

Zur Heizung des Rohres in der Länge m n dient ein Bunsen-Erlenmeyer'scher Ofen mit flachen Brennern, das Sauerstoffschiffchen wird mittelst gewöhnlicher Gaslampe erhitzt.

Um das Rohr beim Anheizen und Abkühlen vor Verkrümmung zu schützen, liegt es in einem Messingblechpanzer, welcher das Rohr nur zu ca. $^4/_5$ umspannt und den freien Einblick gestattet; infolge dieses Blechpanzers wird die ursprüngliche Rinne des Ofens überflüssig und daher beseitigt. Das Rohr, in der oben beschriebenen Weise beschickt, kann nacheinander zu einer Reihe von Bestimmungen benutzt werden. Nach beendeter Verbrennung hat man nur nötig die beiden Schiffchen auszuwechseln. Sollte nach einer Reihe von Analysen der vorgelegte Kupferasbest schon zu sehr oxydiert sein, so ist eine Reduktion durch Wasserstoffgas leicht vorzunehmen. Die Kupferoxydasbestschicht wird durch den gegen Ende der Verbrennung erzeugten Sauerstoff immer wieder regeneriert. Ist die Schiffchenstelle des Rohres undurchsichtig geworden, so wäscht man einfach mit einem an einem Stäbchen befestigten feuchten Lappen aus.

Ist das Verbrennungsrohr beschickt, so verbindet man es links mit einem langen, durch einige Biegungen elastischen Gasableitungsrohre. Dieses

Digitized by Google

mündet in der Quecksilberwanne unter dem Auffanggefäß, welches aus einem cylindrischen Scheidetrichter und einem genau kalibrierten Meßgefäß besteht, in welches letztere der Trichter durch die Bohrung eines Kautschukstöpsels führt. Der cylindrische Scheidetrichter hat den Zweck, die bei der Verbrennung verbrauchte Kohlensäure zu messen, um den noch minimalen Luftgehalt derselben vom Stickstoffvolum in Abzug bringen zu können. Das Meßgefäß kann bequem mit Kalilauge, sowie mit einer Bürette in Verbindung gebracht werden. Rechts verbindet man das Rohr mit dem Kohlensäureentwicklungsapparat, sowie mit der Luftpumpe.

Wenn alles soweit fertig ist, wird evacuiert, sodann das Kohlensäuregas nochmals auf seine Reinheit geprüft und nun mit der Verbrennung begonnen.

Bezüglich der Darstellung der Utensilien sei kurz bemerkt, daß U. Kreusler dieselben wie folgt herstellt:

a) Natriumcarbonat. Reine Soda wird mit $^1/_5$—$^1/_3$ Teile reiner Potasche gemischt, getrocknet, das trockne Gemisch in einer Platinschale geschmolzen und die Schmelze in ein ca. 2—3 cm weites, der Länge nach gespaltenes und vor dem Gebrauch durch Draht zusammengebundenes Eisen-(Gas-)Rohr gegossen, welches unten mit Eisenstöpsel verschlossen wird; der Sodacylinder wird dann in passende Stücke zerschlagen oder gesägt.

b) Schwefelsäure durch Vermischen von 2 Vol. conc. reiner Schwefelsäure mit 3 Vol. Wasser. Behufs Austreibens der Luft wird entweder das Gemisch oder noch besser erst das Wasser gekocht, dann das siedende Wasser in eine geräumige Schale gebracht und hierzu die Schwefelsäure anfangs sehr langsam, später rascher hinzugefügt.

c) Kupferoxydasbest. Guter (weder zu lang- noch zu kurzfaseriger) Asbest wird mit Kupfernitrat getränkt und dann geglüht. Oder man löst noch zweckmäßiger 150 g Kupfervitriol in 400 g heißem Wasser, trägt in diese Lösung 50 g lockeren Asbest, verdampft unter beständigem Umrühren zuerst über freier Flamme, zuletzt im Wasserbade, bis die Masse noch eben feucht ist. Dieselbe trägt man portionsweise in eine in einer geräumigen Schale befindliche Ätzlauge (160 g Ätzkali auf 2—3 l Wasser), erhitzt $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden, wäscht erst durch Dekantation und später auf dem Filter mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat keine Schwefelsäure-Reaktion mehr giebt. Nach dem Trocknen wird die Masse zerzupft und in einem hessischen Tiegel oder einem solchen von Eisen oder Kupfer geglüht.

d) Kupfermetallasbest. Derselbe wird durch einfache Reduktion des Kupferoxydasbestes im Wasserstoffstrome gewonnen.

3. Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl.

Diese Methode ist jetzt allgemein eingeführt und verdient für agrikulturchemische Untersuchungen durch die Einfachheit der Ausführung und die Sicherheit der Resultate vor allen anderen den Vorzug. Sie beruht auf dem Vorgange, daß die N-haltige organische Substanz mit conc. Schwefelsäure, bei Gegenwart oxydierender Mittel erhitzt, zu schwefelsaurem Ammon verbrannt und das aus der stickstoffhaltigen Substanz gebildete Ammoniak mit Natronlauge destilliert und bestimmt wird.

Kjeldahl gebrauchte als oxydierendes Agens neben conc. Schwefelsäure übermangansaures Kalium[3]), fing bei der Destillation das Ammoniak

[3]) Nach den Erfahrungen von Proskauer und Zülzer (Zeitschr. f. Hygiene, 1889. S. 186 ff.) ist das Oxydieren mit Kaliumpermanganat zu verwerfen, weil hierdurch unter Umständen mehr oder weniger große Verluste eintreten.

Digitized by Google

in $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure auf und titrierte den Überschuß der letzteren mit jodsaurem Kalium, Jodkalium und unterschwefligsaurem Natrium.

Später hat dieses Verfahren verschiedene Modifikationen und Verbesserungen erfahren. Am häufigsten wird das nach Wilfarth modificierte Verfahren angewendet. Man durchfeuchtet 1—2 g Substanz mit 20 cc einer Schwefelsäure, welche aus 3 Volumen reiner conc. Schwefelsäure und 2 Volumen reiner rauchender Schwefelsäure besteht, unter Zusatz von einem Tropfen[4]) metallischen Quecksilbers in einem etwa 500—600 cc fassenden

Fig 14. Verbrennungsapparat für die N-Bestimmungen nach Kjeldahl.

Kolben aus schwer schmelzbarem Kaliglase und erhitzt auf einem Drahtnetze oder besser in einer eisernen, mit etwas Asbest ausgekleideten Schale über freier Flamme bis zu gelindem Sieden. Es ist darauf zu achten, daß die Substanz vor dem Erhitzen vollständig von der Schwefelsäure durchfeuchtet ist, und sich in dem Gemisch keine trocknen Klümpchen befinden. In letzterem Falle kann leicht, besonders bei pulverförmigen Substanzen wie Futtermitteln, eine Verflüchtigung von stickstoffhaltiger Substanz und damit ein Verlust an Stickstoff statthaben. Aus demselben Grunde empfiehlt sich, erst ca. $^1/_2$ Stunde mit kleiner

[4]) Um leicht und bequem die entsprechende Quecksilbermenge abzumessen, bedient man sich des Wrampelmeyer'schen Apparates, der samt Beschreibung von Gustav Miche, mechanische Werkstatt in Hildesheim (Prov. Hannover) zu beziehen ist.

Digitized by Google

Flamme und dann erst stark zu erhitzen und zwar so, daß die Flamme nicht über den von der Flüssigkeit eingenommenen Teil des Kolbens hinausschlägt. Letzteres wird am besten durch runde, eiserne, dem Kolbenumfang angepaßte Schalen vermieden.

Man kann die Verbrennung mit Schwefelsäure gleich in 500—600 cc fassenden Kolben von schwer schmelzbarem Kaliglase vornehmen, aus denen auch abdestilliert wird. Zwar nimmt in diesen die Zerstörung der organischen Substanz etwas mehr Zeit in Anspruch, als bei Anwendung von kleineren Kölbchen (von etwa 100 cc), aber man vermeidet auf diese Weise das lästige Umspülen und damit eine Fehlerquelle. Man stellt den Kolben vorteilhaft schief und verschließt ihn mit einer gestielten Glaskugel. Es wird so lange erhitzt, bis die Lösung klar und vollständig farblos geworden ist. — Wenn viel Eisenverbindungen vorhanden sind, so ist die Lösung mitunter

Fig. 15. Destillirapparat für die N-Bestimmungen nach Kjeldahl.

schwach hellgelb. Im allgemeinen verläuft die Verbrennung in einigen Stunden. Ist letztere vollzogen, so läßt man abkühlen, verdünnt unter gleichzeitigem Abspülen der gestielten Kugel mit etwa 250 cc Wasser[5]), setzt nach dem Erkalten rasch 80 cc salpetersäurefreie Natronlauge von 1,35 spez. Gew., 25 cc Schwefelkaliumlösung (40 g Kalium sulfuratum im Liter), bzw. so viel, daß alles Quecksilber als Schwefelquecksilber ausgefällt ist und die Flüssigkeit schwarz erscheint, dann einige feine Körnchen Zink zu und verbindet rasch mit dem Destillationsrohr. Letzteres taucht in einen 250 bis 300 cc fassenden Erlenmeyer'schen Kolben, welcher 10 oder 20 cc Normalschwefelsäure und so viel Wasser enthält, daß die Spitze des Destillationsrohres in die Flüssigkeit taucht. Sobald wie deutlich Wasserdämpfe mit übergehen, braucht das Destillationsrohr nicht mehr in die

[5]) Hat man die Verbrennung in kleineren Kölbchen von etwa 100 cc Inhalt vorgenommen, so wird die Flüssigkeit in einen 500—600 cc fassenden Kolben umgespült.

Digitized by Google

Flüssigkeit zu tauchen. Nachdem etwa 100 cc der Flüssigkeit abdestilliert sind, wird die überschüssige Schwefelsäure mit $^1/_4$ Normalnatronlauge unter Zusatz von Cochenilletinktur als Indikator zurücktitriert und hiernach in bekannter Weise der Stickstoff berechnet.

Anmerkungen:

1. Die Substanz braucht nur soweit zerkleinert zu sein, daß man richtige Durchschnittsproben erhalten kann.

2. Manche wenden als Säuregemisch eine Auflösung von 200 g Phosphorsäureanhydrid in 1 l reiner conc. Schwefelsäure an; oder gleiche Volumen conc. und rauchende Schwefelsäure; oder 4 Volumen conc., 1 Volumen rauchende Schwefelsäure mit 100 g Phosphorsäure im Liter; oder 0,5 g schwefelsaures Kupfer, 1 g Quecksilber und conc. Schwefelsäure (Arnold); oder 0,05 g Kupferoxyd, 5 Tropfen Platinchloridlösung (0,04 Platin in 1 cc) und conc. Schwefelsäure (Ulsch); oder 1 Teil Kaliumsulfat und 2 Teile conc. Schwefelsäure, welches Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur halbfest ist, aber schwach erwärmt, leicht schmilzt (Gunning).

3. Anstatt des Quecksilbers kann auch etwa 0,7 g Quecksilberoxyd (auf nassem Wege dargestelltes, da das auf trocknem Wege dargestellte leicht Salpetersäure enthält) oder die entsprechende Menge schwefelsaures Quecksilberoxyd oder Kupferoxyd angewendet werden.

4. Für das Erhitzen mit Schwefelsäure existieren eine Menge Einrichtungen. Wir bedienen uns des vorstehenden, runden, drehbaren für je 10 Bestimmungen eingerichteten Apparates Fig. 14 S. 151 von Jul. Schober in Berlin.

5. Um ein Überspritzen von Natronlauge zu verhüten, verbindet man den Kolben bei der Destillation mit dem Destillationsrohre am besten durch ein Kugelrohr, in welchem das Glasrohr, wie aus der Zeichnung Fig. 15 ersichtlich, umgebogen ist.

6. Vielfach wird gar nicht gekühlt; alsdann kommt die Flüssigkeit in der Vorlage ins Sieden; man hat jedoch keinen Verlust an Ammoniak oder Schwefelsäure zu befürchten.

Wenn Stickstoff in Form von Nitraten, Oxyden oder Cyanverbindungen in größerer Menge vorhanden ist, so treten verschiedene Modifikationen in Kraft.

1. Nach A. v. Asboth verbrennt man in diesem Falle mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Kupferoxyd unter Zusatz von etwa 1 g Zucker[6]) oder Benzoësäure[6]) und da letztere sehr schwer zerstörbar ist, so oxydiert man hier zum Schlusse noch mit übermangansaurem Kalium. Um beim Destillieren ein Stoßen zu vermeiden, setzt v. Asboth zur Natronlauge Seignettesalzlösung zu, wodurch Kupferoxyd und Manganoxyde in Lösung gehalten werden.

2. M. Jodlbaur wendet auf 0,2—0,5 g Kaliumsalpeter oder die entsprechende Menge einer anderen salpetersauren Verbindung 20 cc conc. Schwefelsäure und 2,5 cc Phenolschwefelsäure (erhalten durch Auflösen von 50 g Phenol[6]) in conc. Schwefelsäure von 66° Bé. zu 100 cc Gesamtflüssigkeit) an, setzt dann noch 2—3 g Zinkstaub und 5 Tropfen einer Platinchloridlösung zu, welche 0,04 g Platin in 1 cc enthält. Nach etwa 4stündigem Erhitzen ist die Flüssigkeit farblos und für die Weiterbehandlung und Destillation geeignet.

3. Nach den Vereinbarungen des Verbandes landw. Vers.-Stationen zu Bonn am 15. Sept. 1888 wird das Jodlbaur'sche Verfahren mit der

[6]) Alle diese Stoffe werden durch die Salpetersäure nitriert; bei weiterem Verlauf wird die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt und schließlich schwefelsaures Ammon gebildet.

Digitized by Google

Modifikation angewendet, daß von fein zerriebenem Chilisalpeter 0,5 g, von salpeterhaltigen Mischdüngern 1 g abgewogen, in einer Reibschale mit 2—3 g Gyps innig vermischt und die Mischung in den nicht zu kleinen, ungefähr 350 cc fassenden, zum Aufschließen bestimmten Kolben gebracht wird. Die Mischung wird in dem Kolben mit 25 cc Phenolschwefelsäure (40 g Phenol mit conc. Schwefelsäure 66° von Bé. zu 1 Liter gelöst) übergossen und durch leichtes Hin- und Herbewegen mit derselben gemengt. Nach Verlauf von ungefähr 5 Minuten fügt man ganz allmählich und unter Abkühlung des Kolbens 2—3 g durch Waschen mit Wasser gereinigten Zinkstaub, sowie 2 Tropfen metallisches Quecksilber hinzu. Nun wird die Mischung gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist, nach dem Erkalten in den Destillationskolben übergespült, mit Natronlauge übersättigt, 25 cc Schwefelkaliumlösung (40 g zu 1 Liter) hinzugefügt und das Ammoniak abdestilliert.

Anm. Dieses Verfahren liefert nach hiesigen Erfahrungen nur bei der sorgfältigsten Ausführung und in hinreichend trocknen Salpetergemischen sichere Resultate. Alsdann ist aber die Ausführung so umständlich und zeitraubend, daß man sich besser jeglicher anderen Methode der Salpetersäure-Bestimmung bedient.

4. Ebenso gute und zuverlässige Resultate erhält man nach der folgenden O. Foerster'schen[7]) Modifikation:

Von der Salpeterlösung wird eine etwa 0,5 g Salpeter entsprechende Menge in dem Verbrennungskolben zur Trockne verdampft. Zu dem Rückstande werden 15 cc einer 6 %igen Phenolschwefelsäure und, nachdem der Salpeter hierin vollkommen gelöst ist, 1—2 g unterschwefligsaures Natrium, sowie nach Zersetzung desselben noch 10 cc reine Schwefelsäure und das nötige Quecksilber hinzugefügt, sodann erhitzt. Nach der vollzogenen Verbrennung wird weiter wie gewöhnlich verfahren.

Das unterschwefligsaure Natrium darf nicht vor der Phenolschwefelsäure zu dem Salpeter gesetzt werden, weil durch die alsdann eintretende sehr lebhafte Reaktion beträchtliche Verluste an Stickstoff auftreten. Ein Gehalt der Phenolschwefelsäure von mehr als 7 und weniger als 4 % Phenol beeinträchtigt die Resultate.

Der Zusatz des unterschwefligsauren Natriums hat den Zweck, die sich der Bindung an Phenol entziehende kleine Menge Salpetersäure in die Form der nicht flüchtigen Bleikammerkrystalle (Nitrosulfonsäure) überzuführen.

II. Ammoniakstickstoff.

Man bestimmt am besten das Ammoniak durch Destillation einer abgewogenen Menge mit Wasser und gebrannter Magnesia, fängt das Ammoniak in titrierter Schwefelsäure oder Salzsäure auf und titriert mit Natronlauge zurück.

Bei Vorhandensein von freiem Ammoniak neben organischen Stoffen, deren Stickstoff hierbei teilweise in Ammoniak übergeführt wird (Harn), wird das Verfahren von Schlösing: Einwirkung von Kalkmilch in der Kälte

[7]) Chem. Ztg. XIII. 1889. Nr. 15. S. 229.

Digitized by Google

vorgezogen (R. Fresenius, Lehrb. d. analyt. Chem. Bd. I S. 225, b). Auch kann man oft im wässerigen oder sauren Auszuge mittelst des Knop'schen Azotometers den Ammoniakstickstoff volumetrisch bestimmen durch Einwirkung von überschüssigem, unterbromigsaurem Alkali.

Die Lösung des unterbromigsauren Natriums bereitet man in der Weise, daß man 100 g Ätznatron in 1250 cc destilliertem Wasser auflöst, die Lösung stark abkühlt und unter fortwährendem Umschütteln 25 cc Brom hinzufügt. Diese Lauge muß in einer dunklen Flasche aufbewahrt werden, da sie sich am Lichte allmählich zersetzt. 50 cc derselben vermögen 130 bis 150 cc Stickstoff aus einer Salmiaklösung zu entwickeln.

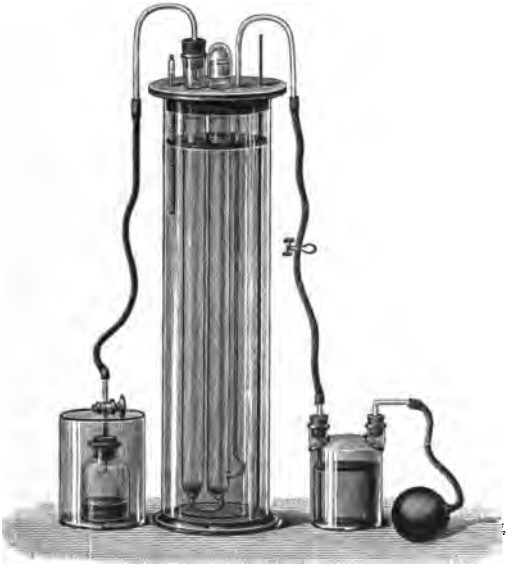


Fig. 16. Knop-Wagner'sches Azotometer.

Das Knop-Wagner'sche Azotometer (Fig. 16) besitzt folgende Einrichtung:

Das unten in einen Metallringe eingekittete und mit Blei beschwerte Entwickelungsgefäß ist durch eine nicht bis oben hinaufreichende Glaswand — in der Figur nicht sichtbar — in zwei Teile geteilt; in die eine Abteilung bringt man die Ammonsalzlösung, in die andere die Bromlauge. Es ist notwendig, ein bestimmtes Volumverhältnis der beiden Flüssigkeiten stets festzuhalten. Man dampft daher die das Ammonsalz enthaltende Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen fast bis zur Trockne ab, füllt eine 10 cc-Pipette mit destilliertem Wasser, läßt einige Tropfen zur Lösung des Ammonsalzes zufließen, gießt diese Lösung durch ein langes Trichterrohr in die eine Abteilung des Entwickelungsgefäßes hinein und spült mit dem in der Pipette zurückgebliebenen Wasser Porzellanschale und Trichterrohr aus. In die andere Abteilung läßt man mittelst einer Pipette 50 cc Bromlauge obiger Vorschrift einfließen. Nachdem das Entwickelungsgefäß mit einem Kautschukstopfen verschlossen worden ist, senkt man dasselbe in das Kühlgefäß so tief ein, daß der Kautschukstopfen gerade noch mit Wasser bedeckt wird. Dieses Kühlgefäß, sowie auch der lange Glascylinder werden mit kühlem Wasser womöglich von

Digitized by Google

gleicher Temperatur gefüllt. Durch den Kautschukstopfen des Entwickelungsgefäßes geht ein mit Glashahn versehenes Glasrohr hindurch, welches durch Kautschukschlauch mit dem graduierten Glasrohr im Cylinder in Verbindung steht. Der Glashahn wird gelockert oder herausgezogen und die im Glascylinder eingeschlossenen communicierenden Röhren durch Zusammendrücken des mit einem Loch versehenen Kautschukballes unter gleichzeitigem Öffnen des Quetschhahnes mit Wasser gefüllt. Durch Ablassen des Wassers durch den Quetschhahn stellt man den unteren Meniskus des Wasserspiegels genau auf den Nullpunkt der graduierten Röhre ein. Nach Ablauf von 5 Minuten wird der Glashahn wieder fest eingesetzt, jedoch so gestellt, daß das Entwickelungsgefäß mit dem graduierten Rohr in Communication bleibt. Man wartet darauf 5 Minuten lang und beobachtet, ob der Wasserspiegel im graduierten Rohr infolge der durch die Abkühlung bewirkten Contraction der Luft noch gestiegen ist. Wenn dies der Fall ist, so wird der Glashahn nochmals gelüftet, wieder fest eingedrückt und der Wasserstand im graduierten Rohr nach Ablauf von 5 Minuten abermals beobachtet. Dies wiederholt man so oft, bis das Wasserniveau constant auf dem Nullpunkt einsteht. Man nimmt nun das Entwickelungsgefäß aus dem Kühlcylinder heraus und läßt, nachdem man durch den Quetschhahn 20—30 cc Wasser hat abfließen lassen, allmählich durch Neigen des Entwickelungsgefäßes die Bromlauge zur Ammonsalzlösung zufließen. Die Entwickelung des Stickstoffes wird durch Schwenken des Glases befördert. Darauf schließt man den Glashahn, schüttelt die Entwickelungsflasche kräftig um, öffnet dann den Hahn wieder, um das entwickelte Stickstoffgas in die graduierte Röhre übertreten zu lassen und wiederholt diese Operation dreimal. Darauf wird das Entwickelungsgefäß wieder in den Kühlcylinder zurückgestellt und durch den Glashahn mit der graduierten Röhre in Verbindung gebracht. Nach Verlauf von 15 Minuten hat dasselbe die frühere Temperatur wieder angenommen und man läßt nun durch den Quetschhahn soviel Wasser ab- bzw. zufließen, daß das Niveau in den beiden communicierenden Röhren gleich hoch steht; man liest die Anzahl der entwickelten Cubikcentimeter Stickstoff, die Temperatur des im Cylinder befindlichen Thermometers sowie den jeweiligen Barometerstand ab.

Da in der Flüssigkeit des Entwickelungsgefäßes eine nicht unerhebliche Menge Stickstoff absorbiert wird, so ist es notwendig, dieselbe bei der Berechnung mit zu berücksichtigen. Um hierbei die Dietrich'sche[6]) Tabelle benutzen zu können, ist es notwendig, stets genau 10 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit und 50 cc Bromlauge von der angegebenen Concentration zu verwenden, da sich die Menge des absorbierten Gases bei Änderung der Concentration und des Flüssigkeitsquantums ebenfalls ändert.

Die Dietrich'sche Tabelle für die Absorption des Stickstoffgases siehe am Schluß Tabelle Nr. II.

III. Salpeterstickstoff.

Für die Bestimmung des Salpeterstickstoffs sind mehrere Methoden in Gebrauch:

1. Aus dem Verlust durch Glühen

a) mit Kieselsäure. Man befreit die salpetersauren Salze (der Alkalien oder alkalischen Erden) zunächst durch schwaches Erhitzen in Porzellantiegeln bis zum Schmelzen (etwa 10 g Substanz) von Wasser und sonst flüchtigen Stoffen und wägt nach dem vollständigen Erkalten im

[6]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chemie. V. 40.

Digitized by Google

Exsiccator. Der Gewichtsverlust giebt die Menge Wasser (und sonstige flüchtige Stoffe). Die geglühte und gewogene Masse wird darauf äußerst fein pulverisiert, nach dem Pulverisieren wieder ca. 1 Stunde bei 100° bis 105° C. getrocknet, von dem zerriebenen wasserfreien Pulver nach dem Erkalten etwa 0,5—1,0 g mit der 6—7fachen Menge präcipitierter, ausgewaschener und geglühter Kieselsäure (oder auch feinstem Quarzsande) vermischt und das Gemisch bis zur Constanz des Gewichtes in der Weise 1—2 Stunden geglüht, daß etwa ein Drittel des Tiegels zum Glühen kommt. Nach dem Wägen überzeugt man sich, daß ein weiteres halbstündiges Erhitzen keine Gewichtsabnahme mehr veranlaßt. Der Glühverlust des wasserfreien Pulvers wird auf natürliche, wasserhaltige Substanz umgerechnet.

b) Eine 2. Methode, die Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust zu bestimmen, ist die von Persoz, nach welcher der vorher durch gelindes Schmelzen von Wasser befreite und pulverisierte Salpeter mit der 3—4fachen Menge, wasserfreien zweifach chromsauren Kaliums im Platintiegel bis nahe zur dunklen Rotglut erhitzt wird, so daß die Masse gleichmäßig schmilzt. Diese Operation wird wiederholt, bis das Gewicht constant ist. Zwischen Deckel und Tiegel legt man zweckmäßig ein Dreieck aus dünnem Platindraht, damit die Dämpfe leichter entweichen können. Auch hier wird der Glühverlust = Salpetersäure auf die natürliche wasserhaltige Substanz umgerechnet. Hat z. B. ein Chilisalpeter 2,85% Glühverlust = Wasser und im wasserfreien Zustande 62,15% Glühverlust = Salpetersäure ergeben, so ist der Gehalt des natürlichen Salpeters $= \frac{62{,}15 \times 97{,}15}{100} = 60{,}38\%$ Salpetersäure = 15,65% Stickstoff = 95,02% salpetersaures Natrium.

Es dürfen jedoch auch bei dieser Methode, wie bei obiger, keine kohlensauren Salze, organische Substanzen 2c. vorhanden sein.

2. Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd.

Schlösing-Wagner'sche Methode. Den hierzu nötigen Apparat kann man von Ehrhardt und Metzger, Darmstadt beziehen. Beschreibung und Anweisung liegen bei. In das Kochfläschchen (a) von 250—300 cc Inhalt (vergl. S. 158), welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen ist, reicht ein 15 cc fassendes Trichterrohr mit Glashahn (b). Das untere eng zugeschmolzene Ende dieses Rohres reicht in den Bauch des Kochfläschchens, jedoch nicht bis in die Flüssigkeit. Durch die zweite Öffnung des Stopfens geht ein Gasleitungsrohr (c), geeignet gebogen bis in eine mit Wasser versehene Glaswanne. Ein Gestell hält über der Wanne die Maßröhren, welche von oben nach unten in $^1/_{10}$ cc eingeteilt sind. In das Kochfläschchen bringt man 40 cc Eisenchlorürlösung (ca. 200 g Eisen im Liter enthaltend) und ebensoviel 20 procentige Salzsäure. Man vertreibt nun durch anhaltendes Kochen und mit der Vorsicht, daß das Trichterrohr stets etwas Salzsäure enthält, die atmosphärische Luft aus dem Apparat. Sodann bringt man eine der Maßröhren über das Gasleitungsrohr und in das Trichterrohr 10 cc einer Normalsalpeterlösung, die im Liter genau 33 g chemisch reines, wasserfreies salpetersaures Natrium enthält. Der Glashahn wird alsdann so gestellt, daß die Normallösung langsam in die siedende Eisenlösung tropft. Ist dies bis auf einen kleinen Rest geschehen, so wird das Trichterrohr 2 mal mit 10 procentiger Salzsäure nachgespült und die Säure in gleicher Weise wie die Substanz tropfenweise in die siedende Eisenlösung gebracht. Findet

Digitized by Google

keine Entbindung von Stickoxydgas mehr statt, so ist die Operation beendet. Man schiebt alsdann, während man den Inhalt des Kölbchens stets im Sieden erhält, das Meßrohr vorläufig zur Seite, ersetzt es durch ein anderes und bringt 10 cc der Lösung des zu prüfenden Chilisalpeters, welche ebenfalls im Liter 33 g desselben enthält, in das Trichterrohr, indem man im übrigen ganz so verfährt wie zuvor, besonders auch 2 mal mit Salzsäure nachspült. Man kann so, ohne die Eisenlösung zu erschöpfen, noch 6—7 weitere Bestimmungen und zum Schlusse noch eine Kontrollbestimmung mit der Normalsalpeterlösung folgen lassen. Ist diese beendigt, so öffnet man den Glashahn, um Luft in das Kölbchen eintreten zu lassen und entfernt die Flamme.

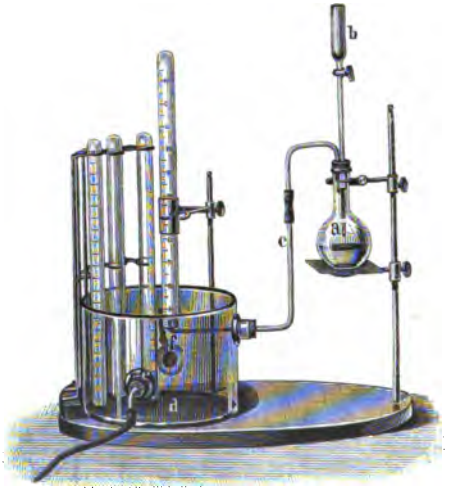


Fig. 17 a. Fig. 17 b.
Wagner's Apparat zur Bestimmung des Salpeter-Stickstoffs.

Die Stickoxyd enthaltenden Meßröhren hat man inzwischen in einen hohen weiten Glascylinder (Fig. 17 b) gesenkt, in welchem sie durch Messingklammern, welche sich auf den Rand des Cylinders legen, festgehalten werden. Man bringt innen und außen aufs gleiche Niveau und wenn die Temperatur aller Meßröhren und ihres Inhaltes dieselbe ist, liest man die Gasvolumina ab. Die Berechnung des Salpeter-Gehaltes ist einfach.

Angenommen 10 cc der Lösung des reinen Salpeters haben 89,5 cc Stickoxydgas geliefert, 10 cc des fraglichen untersuchten Salpeters 85,1 cc, so enthält letzterer $\frac{85{,}1 \times 100}{89{,}5} = 95{,}08\,\%$ salpetersaures Natrium oder $\frac{95{,}08 \times 14}{85}$ oder $95{,}08 \times 0{,}1647 = 15{,}66\,\%$ Stickstoff.

Hat man dagegen obige Mengenverhältnisse nicht eingehalten, so berechnet man, welcher Menge Salpetersäure oder Stickstoff 1 cc des aus reinem salpetersauren Natron erhaltenen Stickoxydgases entspricht und multipliziert mit dem gefundenen Werte die Anzahl der bei der Untersuchung gefundenen cc Stickoxydgases. Angenommen 0,33 g reines salpetersaures

Digitized by Google

Natrium haben wie oben 89,5 cc Stickoxydgas geliefert, so entspricht, da 0,33 g salpetersaures Natrium $= \frac{0{,}33 \times 14}{85}$ oder $0{,}33 \times 0{,}1647 =$ 0,05435 g Stickstoff enthalten, 1 cc Stickoxydgas $= \frac{0{,}05435}{89{,}5} = 0{,}000607$ g Stickstoff; hat man z. B. pro 0,5 g angewendete Substanz 80,5 cc Stickoxydgas gefunden, so enthalten diese $0{,}000607 \times 80{,}5 = 0{,}04886$ g Stickstoff oder 100 Teile Substanz $\frac{0{,}04886 \times 100}{0{,}5} = 9{,}77\,\%$ N.

3. Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak.

Etwa 0,5 g Salpeter[9]) oder eine dieser Menge entsprechende Menge Salpetersäure in anderen Düngemitteln werden mit je 100 cc Wasser in einen ca. 500—600 cc fassenden Kolben gebracht, dazu 18—20 g salpetersäurefreies Kalihydrat (eine Stange), 75 cc Spiritus und je 8 bis 10 g Zink- und Eisenstaub, sowie einige Körnchen gereinigte Tierkohle (welche ein Schäumen verhütet) gegeben; der Kolben wird alsdann, wie aus obenstehender Zeichnung ersichtlich ist, mit einer Péligot'schen, etwa 200 cc fassenden U-förmigen Kugelröhre, welche 10 cc Normal-Schwefelsäure enthält und in einer, mit kaltem Wasser angefüllten Wanne hängt, verbunden. Um ein Überspritzen von Kalilauge zu verhüten, wendet man ein mit einer Kugel versehenes Verbindungsrohr an, welches in der Kugel umgebogen ist.

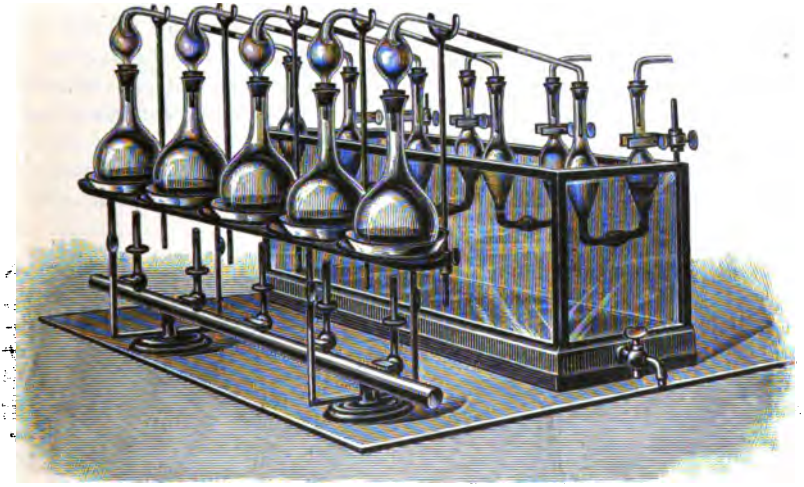


Fig. 18. Apparat für die Bestimmung der Salpetersäure nach der Reduktionsmethode.

Man läßt einige (3—4) Stunden stehen, bis die erste heftige Wasserstoffentwicklung vorüber ist[10]) und destilliert dann mit einer ganz kleinen

[9]) Von Salpeter oder von salpeterhaltigen Düngemitteln werden 10 g pro 1 l gelöst und hiervon 50 bzw. 100 cc genommen.

[10]) Wir pflegen die Bestimmungen vormittags bis 12 Uhr anzusetzen und nachmittags von 1/4 4 Uhr an zu destillieren.

Digitized by Google

Flamme, sodaß die Destillation ungefähr 2 Stunden dauert. Dieselbe ist beendigt, wenn aller Spiritus überdestilliert ist und deutlich Wasserdämpfe übergehen, welche sich als Tropfen in der Destillationsröhre ansetzen, und den Hals der Vorlage heiß machen. Die vorgelegte Schwefelsäure wird wie sonst mit Natronlauge zurücktitriert.

Um richtige Resultate zu erhalten, ist erforderlich, diese Vorschrift genau inne zu halten. Geschieht dieses und achtet man ferner darauf, daß das anzuwendende Kaliumhydroxyd salpetersäurefrei und der Zinkstaub metallreich ist, d. h. nicht zu viel Oxyd enthält, also eine gut reduzierende Wirkung äußert, so ist diese Methode wegen ihrer Einfachheit sehr zu empfehlen, zumal wenn es sich um vereinzelte Bestimmungen handelt, zu deren Ausführung die Schlösing-Wagner'sche Methode verhältnismäßig viel mehr Zeit erfordert. Bei Anwendung großer Wasserwannen zum Hineinhängen der U-förmigen Röhren kann man 4—6 Bestimmungen neben einander ausführen.

A. Stutzer schlägt vor, 0,5 g Salpeter gelöst in 50 cc (10 g pro 1 l und hiervon 50 cc) mit 100 cc Wasser, 25 cc Natronhydrat von 33° Bé. und 3 g Aluminiumdraht oder -Blech zu versetzen, über Nacht stehen zu lassen und am anderen Tage das gebildete Ammoniak abzudestillieren.

Die Anwendung des Aluminium-Metalles macht das Verfahren indes etwas teuerer und verläuft die Reduction bei diesem Verfahren nicht so rasch als bei ersterem.

4. Bestimmung der Salpetersäure nach Jodlbaur und O. Foerster.

(Vergl. vorstehend S. 153 Nr. 3 u. 154 Nr. 4).

5. Bestimmung der Salpetersäure mit dem Nitrometer.

Diese Bestimmung beruht auf dem Prinzip, daß Salpetersäureverbindungen durch conc. Schwefelsäure zu Stickoxyd zersetzt werden. Das letztere wird im Nitrometer gemessen und aus dem abgelesenen und reduzierten Volumen die Salpetersäure berechnet.

Da jedoch diese Methode in agrikulturchemischen Laboratorien keine allgemeine Anwendung findet, so sei hier dieselbe blos erwähnt und auf die Kapitel „Salpeter- und Schwefelsäuredarstellung" in Böckmann's Untersuchungsmethoden 2. Aufl. 1888 verwiesen, wo das Nitrometer zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter S. 210, der Nitrose S. 61 beschrieben ist.

B. Phosphorsäurebestimmung.

1. Wasserlösliche Phosphorsäure.

a. Maßanalytische Bestimmung. Es werden 25 cc von der wässerigen Lösung, welche 0,5 g Substanz entsprechen, mit 25 cc Wasser verdünnt, mit 10 cc einer essigsauren Ammonlösung (vergl. Lösungen Nr. 8 am Schluß) versetzt und auf 60 — 70° C. erwärmt. Um eine salzsaure Lösung, welche wie z. B. bei Knochenmehl nur Spuren von Eisenoxyd

Digitized by Google

und Thonerde enthält, zu titrieren, wird mit Ammoniak schwach alkalisch, mit Essigsäure wieder schwach sauer gemacht und auf 60 bis 70° C. erwärmt. Darauf läßt man ungefähr soviel cc einer titrierten Uranacetat- oder Urannitratlösung (vergl. Lösungen Nr. 7 am Schluß) zulaufen, als Procente Phosphorsäure vermutet werden können — denn da die Uranlösung so gestellt ist, daß, 1 cc = 0,005 g Phosphorsäure entspricht, so bedeuten bei Anwendung einer 0,5 g Substanz entsprechenden Lösung 1 cc Uranlösung = 1 Proc. —; man rührt nach dem Zusatz tüchtig um, bringt einen Tropfen der geklärten zu prüfenden Flüssigkeit auf einen weißen Porzellanteller und daneben einen Tropfen frisch bereiteter conc. Ferrocyankaliumlösung oder einige Körnchen letzteren Salzes und beobachtet, ob beim Berühren der beiden Tropfen bzw. des Tropfens mit den Körnchen eine braune Färbung oder Fällung (Uranylferrocyanid) eintritt. Wenn nicht, so läßt man solange je 0,5 oder 0,2 cc Uranlösung zufließen, bis ein deutliche Reaktion eintritt, indem man zuletzt bis zum Kochen erhitzt. Jetzt werden nochmals 25 cc Phosphorsäurelösung genommen, mit 25 cc Wasser verdünnt, mit 10 cc essigsaurer Ammonlösung und darauf in der Kälte sofort bis auf 0,5 bzw. 0,2 cc mit der beim ersten Versuch verbrauchten Anzahl cc Uranlösung versetzt; man erwärmt wieder auf 90—100° C., setzt solange 0,1—0,2 cc Uranlösung zu, bis die entsprechende Reaktion mit Ferrocyankalium eintritt, bei welcher die Uranlösung eingestellt wurde.

Entsteht beim Erwärmen der ersten 25 cc mit essigsaurem Ammon eine deutliche Trübung von phosphorsaurem Eisenoxyd + Thonerde, so wird die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure gewichtsanalytisch ausgeführt (siehe Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure). Dieses geht schneller und ist sicherer, als wenn der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat weiter titriert wird. Schwache, nur opalisierende Trübungen können unter Umständen vernachlässigt werden.

Bezüglich der Ferrocyankaliumlösung sei bemerkt, daß sie häufig, nämlich alle 8—14 Tage frisch bereitet werden muß, da die Reaktion bei längerem Aufbewahren der Lösung an Schärfe verliert.

Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure liefert nur bei eisen- und thonerdefreien Phosphaten einigermaßen zuverlässige und brauchbare Resultate; sie ist nur dann zu empfehlen, wenn ein bestimmter Gehalt an wasserlöslicher (oder für Knochenmehl auch unlöslicher) Phosphorsäure garantiert ist und es auf ein Mehr oder Weniger von 0,1—0,2 % Phosphorsäure nicht ankommt.

In allen anderen Fällen, wenn also der Gehalt nicht bekannt ist und die Phosphate mehr oder weniger eisen- oder thonerdehaltig sind, empfiehlt sich — auch für die wasserlösliche Phosphorsäure in den Superphosphaten — die sicherere gewichtsanalytische Bestimmung auszuführen, zumal diese in der neuesten Ausbildung nicht viel mehr Zeit erfordert, als die maßanalytische Methode.

2. Unlösliche Phosphorsäure.

a. Molybdänmethode. Nach den noch jetzt in Kraft stehenden Vereinbarungen der Vorstände deutscher Versuchsstationen 2c., verhandelt zu

Digitized by Google

Flamme, sodaß die Destillation ungefähr 2 Stunden dauert. Dieselbe ist beendigt, wenn aller Spiritus überdestilliert ist und deutlich Wasserdämpfe übergehen, welche sich als Tropfen in der Destillationsröhre ansetzen, und den Hals der Vorlage heiß machen. Die vorgelegte Schwefelsäure wird wie sonst mit Natronlauge zurücktitriert.

Um richtige Resultate zu erhalten, ist erforderlich, diese Vorschrift genau inne zu halten. Geschieht dieses und achtet man ferner darauf, daß das anzuwendende Kaliumhydroxyd salpetersäurefrei und der Zinkstaub metallreich ist, d. h. nicht zu viel Oxyd enthält, also eine gut reduzierende Wirkung äußert, so ist diese Methode wegen ihrer Einfachheit sehr zu empfehlen, zumal wenn es sich um vereinzelte Bestimmungen handelt, zu deren Ausführung die Schlösing-Wagner'sche Methode verhältnismäßig viel mehr Zeit erfordert. Bei Anwendung großer Wasserwannen zum Hineinhängen der U-förmigen Röhren kann man 4—6 Bestimmungen neben einander ausführen.

A. Stutzer schlägt vor, 0,5 g Salpeter gelöst in 50 cc (10 g pro 1 l und hiervon 50 cc) mit 100 cc Wasser, 25 cc Natronhydrat von 33° Bé. und 3 g Aluminiumdraht oder -Blech zu versetzen, über Nacht stehen zu lassen und am anderen Tage das gebildete Ammoniak abzudestillieren.

Die Anwendung des Aluminium-Metalles macht das Verfahren indes etwas teuerer und verläuft die Reduction bei diesem Verfahren nicht so rasch als bei ersterem.

4. Bestimmung der Salpetersäure nach Jodlbaur und O. Foerster.

(Vergl. vorstehend S. 153 Nr. 3 u. 154 Nr. 4).

5. Bestimmung der Salpetersäure mit dem Nitrometer.

Diese Bestimmung beruht auf dem Prinzip, daß Salpetersäureverbindungen durch conc. Schwefelsäure zu Stickoxyd zersetzt werden. Das letztere wird im Nitrometer gemessen und aus dem abgelesenen und reduzierten Volumen die Salpetersäure berechnet.

Da jedoch diese Methode in agrikulturchemischen Laboratorien keine allgemeine Anwendung findet, so sei hier dieselbe blos erwähnt und auf die Kapitel „Salpeter- und Schwefelsäuredarstellung" in Böckmann's Untersuchungsmethoden 2. Aufl. 1888 verwiesen, wo das Nitrometer zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter S. 210, der Nitrose S. 61 beschrieben ist.

B. Phosphorsäurebestimmung.

1. Wasserlösliche Phosphorsäure.

a. Maßanalytische Bestimmung. Es werden 25 cc von der wässerigen Lösung, welche 0,5 g Substanz entsprechen, mit 25 cc Wasser verdünnt, mit 10 cc einer essigsauren Ammonlösung (vergl. Lösungen Nr. 8 am Schluß) versetzt und auf 60 — 70° C. erwärmt. Um eine salzsaure Lösung, welche wie z. B. bei Knochenmehl nur Spuren von Eisenoxyd

Digitized by Google

und Thonerde enthält, zu titrieren, wird mit Ammoniak schwach alkalisch, mit Essigsäure wieder schwach sauer gemacht und auf 60 bis 70° C. erwärmt. Darauf läßt man ungefähr soviel cc einer titrierten Uranacetat- oder Urannitratlösung (vergl. Lösungen Nr. 7 am Schluß) zulaufen, als Procente Phosphorsäure vermutet werden können — denn da die Uranlösung so gestellt ist, daß, 1 cc = 0,005 g Phosphorsäure entspricht, so bedeuten bei Anwendung einer 0,5 g Substanz entsprechenden Lösung 1 cc Uranlösung = 1 Proc. —; man rührt nach dem Zusatz tüchtig um, bringt einen Tropfen der geklärten zu prüfenden Flüssigkeit auf einen weißen Porzellanteller und daneben einen Tropfen frisch bereiteter conc. Ferrocyankaliumlösung oder einige Körnchen letzteren Salzes und beobachtet, ob beim Berühren der beiden Tropfen bzw. des Tropfens mit den Körnchen eine braune Färbung oder Fällung (Uranylferrocyanid) eintritt. Wenn nicht, so läßt man solange je 0,5 oder 0,2 cc Uranlösung zufließen, bis ein deutliche Reaktion eintritt, indem man zuletzt bis zum Kochen erhitzt. Jetzt werden nochmals 25 cc Phosphorsäurelösung genommen, mit 25 cc Wasser verdünnt, mit 10 cc essigsaurer Ammonlösung und darauf in der Kälte sofort bis auf 0,5 bzw. 0,2 cc mit der beim ersten Versuch verbrauchten Anzahl cc Uranlösung versetzt; man erwärmt wieder auf 90—100° C., setzt solange 0,1—0,2 cc Uranlösung zu, bis die entsprechende Reaktion mit Ferrocyankalium eintritt, bei welcher die Uranlösung eingestellt wurde.

Entsteht beim Erwärmen der ersten 25 cc mit essigsaurem Ammon eine deutliche Trübung von phosphorsaurem Eisenoxyd + Thonerde, so wird die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure gewichtsanalytisch ausgeführt (siehe Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure). Dieses geht schneller und ist sicherer, als wenn der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat weiter titriert wird. Schwache, nur opalisierende Trübungen können unter Umständen vernachlässigt werden.

Bezüglich der Ferrocyankaliumlösung sei bemerkt, daß sie häufig, nämlich alle 8—14 Tage frisch bereitet werden muß, da die Reaktion bei längerem Aufbewahren der Lösung an Schärfe verliert.

Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure liefert nur bei eisen- und thonerdefreien Phosphaten einigermaßen zuverlässige und brauchbare Resultate; sie ist nur dann zu empfehlen, wenn ein bestimmter Gehalt an wasserlöslicher (oder für Knochenmehl auch unlöslicher) Phosphorsäure garantiert ist und es auf ein Mehr oder Weniger von 0,1—0,2 % Phosphorsäure nicht ankommt.

In allen anderen Fällen, wenn also der Gehalt nicht bekannt ist und die Phosphate mehr oder weniger eisen- oder thonerdehaltig sind, empfiehlt sich — auch für die wasserlösliche Phosphorsäure in den Superphosphaten — die sicherere gewichtsanalytische Bestimmung auszuführen, zumal diese in der neuesten Ausbildung nicht viel mehr Zeit erfordert, als die maßanalytische Methode.

2. Unlösliche Phosphorsäure.

a. Molybdänmethode. Nach den noch jetzt in Kraft stehenden Vereinbarungen der Vorstände deutscher Versuchsstationen 2c., verhandelt zu

Digitized by Google

Halle a./S., 18. Dez. 1881, wird außer der bekannten, allgemein als zuverlässig bewährten Methode der Phosphorsäurebestimmung nach Abesser, Jani und Märcker[11]) auf Vorschlag von P. Wagner-Darmstadt nachstehendes Verfahren empfohlen:

25 bzw. 50 cc kieselsäurefreie Phosphatlösung = 0,1—0,2 g P_2O_5 (entsprechend 0,16 bis 0,32 g $Mg_2P_2O_7$) enthaltend, werden in ein Becherglas gebracht und, falls die Lösung nicht schon salpetersauer ist, erst ammoniakalisch, dann salpetersauer gemacht und mit soviel conc. Ammonnitratlösung und soviel Molybdänlösung (vergl. Lösungen Nr. 9 am Schluß) versetzt, daß die Gesamtflüssigkeit 15 % Ammonnitrat und auf 0,1 g P_2O_5 nicht unter 50 cc Molybdänlösung enthält. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf ca. 80—90° C. erhitzt, etwa 1 bis 2 Stunden bei Seite gestellt, filtriert und der Niederschlag mit Ammonnitratlösung (vergl. Lösungen Nr. 10)[12]) ausgewaschen. Das erst angewendete Becherglas, an dessen Wandungen Teile des Niederschlages fest anhaften, wird alsdann unter den Trichter gestellt, der Niederschlag mit $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit unter hinreichendem Auswaschen des Filters gelöst und soviel Ammonflüssigkeit verwendet, daß das Filtrat etwa 75 cc beträgt.

Man neutralisiert das überschüssige Ammoniak fast annähernd mit Salzsäure oder stumpft dasselbe zum größten Teile ab, läßt erkalten und setzt auf 0,1 g P_2O_5 tropfenweise unter fortwährendem Umrühren 10 cc Magnesiamixtur (vergl. Lösungen unter Nr. 14) hinzu; darauf wird noch $^1/_3$ Vol. Ammoniak zugemischt, einige Stunden — es genügen 2 — unter Bedecken mit einer Glasplatte stehen gelassen, der Niederschlag abfiltriert[13]), mit $2^1/_2$procentiger Ammoniakflüssigkeit bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, der Niederschlag kurze Zeit an der Luft oder im Trockenschrank schwach abgetrocknet oder auch direkt in einen Platintiegel gebracht, indem man das Filter oben zusammenfaltet und umgekehrt mit der Spitze nach oben in den Tiegel legt. Man erwärmt anfänglich bei bedecktem Tiegel mit kleiner etwas abstehender Flamme, nach Verjagen der Feuchtigkeit unter Schieflegen des Tiegels etwa 10 Minuten stärker, bis das Filter verkohlt ist, und darauf 5 Minuten im Gebläse (oder auch in einer geeigneten Glühlampe).

Vielfach wird jetzt auch vorgezogen, den Niederschlag direkt durch einen durchlöcherten, mit ausgeglühtem Asbestfilter versehenen Platintiegel zu filtrieren, darin direkt weiter zu behandeln und zu glühen.

1. Gewisse Ammonsalze, besonders oxalsaures, citronensaures Ammon beeinträchtigen die Fällung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung, indem die Phosphorsäure entweder garnicht oder nur zum Teil ausfällt. Soll in, organische Ammonsalze enthaltenden Lösungen die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt werden, so muß die Lösung vorher mit kohlensaurem und salpetersaurem Natrium abgedampft und geglüht werden.

---

[11]) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 12. S. 239.

[12]) Vielfach wird noch mit verdünnter Molybdänlösung ausgewaschen, vereinzelt auch mit verdünnter Salpetersäure oder sogar nur mit Wasser.

[13]) Zum sehr schnellen Filtrieren liefern C. Schleicher & Schüll in Düren jetzt sog. „Schnellläufer" (Filter Nr. 589 Schwarzband), ein Filter von 11 cm Durchm. mit nur 0,00017 g Asche.

Digitized by Google

Dagegen begünstigt Ammoniumnitrat die Fällung.

Bei Gegenwart von 15% Ammonnitrat genügt etwa die Hälfte der sonst notwendigen Molybdänlösung zum Ausfällen und fällt der Molybdänsäureniederschlag unter den oben angegebenen Verhältnissen schneller und mit größerer Genauigkeit aus.

2. Das Auswaschen des Molybdänniederschlages mit angesäuerter Ammonnitratlösung giebt vollkommen genaue Resultate.

Nach P. Wagner's Versuchen lösen 100 cc Molybdänlösung ebenso wie 100 cc Ammoniumnitratlösung weniger als 1 mg P_2O_5 aus dem Molybdänniederschlag auf.

3. Ein allmähliches Zufügen von der Magnesiamixtur ist unter allen Umständen geraten, auch dann, wenn man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlages zuvor durch Salzsäurezusatz annähernd neutralisiert.

Neuerdings geben P. Wagner und A. Stutzer noch folgendes, etwas vereinfachtes Verfahren der Molybdän-Methode:

25 bzw. 50 cc der Phosphatlösung, welche 0,1—0,2 g P_2O_5 (entsprechend 0,16—0,32 g $Mg_2P_2O_7$) enthält, werden in einem Becherglase zunächst mit Ammoniak annähernd neutralisiert, mit 150 cc Molybdänlösung versetzt und 15 Minuten lang im Wasserbade auf 95—100° C. erwärmt.

Hat man einen mechanischen Rührapparat (vergl. Fig. 19 folgende Seite) zur Verfügung, so kann die vollständige Ausfällung der Phosphorsäure auch dadurch erzielt werden, daß man die Mischung der angegebenen Menge von Phosphat- und Molybdänlösung mit 25—30 cc Ammoniak (10procentigem) versetzt und nun mindestens 5 Minuten lang rührt. Eine Erwärmung der Flüssigkeiten ist in diesem Falle nicht nötig.

Der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon wird auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen; alsdann wird derselbe auf dem Filter in 2½procentigem Ammoniak gelöst, ohne das Filter zu durchstechen, das Filter mit Ammoniak gut ausgewaschen, die Flüssigkeit in einem Glase gesammelt, unter fortwährendem Umrühren 20 cc Magnesiamischung recht langsam hinzugetröpfelt und die Mischung noch weitere 5 Minuten lang gerührt oder geschüttelt. Die Filtration des Niederschlages kann vorgenommen werden, sobald sich derselbe abgesetzt hat. Nach dem Glühen darf das pyrophosphorsaure Magnesium beim Befeuchten mit Silbernitratlösung nicht gelb werden.

b. Citratmethode. Nach den Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchsstationen zu Bonn, 15. Sptbr. 1888 wird folgender Weise verfahren:

Zu 50 cc der salz-, salpeter- oder schwefelsauren Lösung, entsprechend 0,1—0,2 g P_2O_5 werden direkt 20 cc Citronensäurelösung (500 g Citronensäure pro 1 l) hinzugefügt, mit 10%igem Ammoniak nahezu neutralisiert und die hierdurch erwärmte Flüssigkeit abgekühlt. Sodann werden 25 cc Magnesiamixtur hinzugefügt, bis zur entstehenden Trübung gerührt, ⅓ des Volumens 10%iges Ammoniak hinzugefügt, nochmals einige Minuten gerührt und am besten 10—12 Stunden stehen gelassen, sodann filtriert, mit 2½%igem Ammoniak ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Statt des nacheinander erfolgenden Zusatzes von Citronensäure und Ammoniak kann man nach M. Maercker auch sogleich 100 cc eines Gemisches von Citronensäurelösung und Ammoniak (1500 g Citronensäure mit Wasser zu 3 l gelöst, mit 5 l 24%igen Ammoniaks versetzt und auf

Digitized by Google

15 l aufgefüllt) hinzufügen und nach kurzem Abkühlen mit Magnesiamixtur fällen. Sofern man dieses Gemisch zusetzt, ist darauf zu achten, daß die Abkühlung nicht länger dauert, als die Flüssigkeit sich klar erhält (Ausscheidung von Gyps bei mit Schwefelsäure aufgeschlossener Thomasschlacke). Nach den meisten Beobachtungen erscheint indes die Abkühlung unnötig zu sein; man kann vielmehr ein Gemisch von Citronensäure, Ammoniak und Magnesiamixtur auf einmal zusetzen und den Niederschlag ausrühren. Bei $^1/_2$stündigem Ausrühren kann sofort oder nach einer beliebigen Zeit filtriert werden.[14])

Zum Ausrühren des Niederschlages kann man sich zweckmäßig der von A. Stutzer angegebenen Rührmaschine[15]) bedienen, welche sich nach hiesiger Einrichtung mittelst einer Laboratoriumsturbine in folgender Weise durch Druckleitungswasser treiben läßt:

Die Bechergläser B enthalten die mit Fällungsmitteln versetzten Phosphorsäure-Lösungen, die Klammern k die zum Rühren dienenden Glasstäbe g. Man stellt die Bechergläser so in die Mitte unter k, daß der Glasstab allseitig nicht oder nur leise die Wandungen des Becherglases streift.

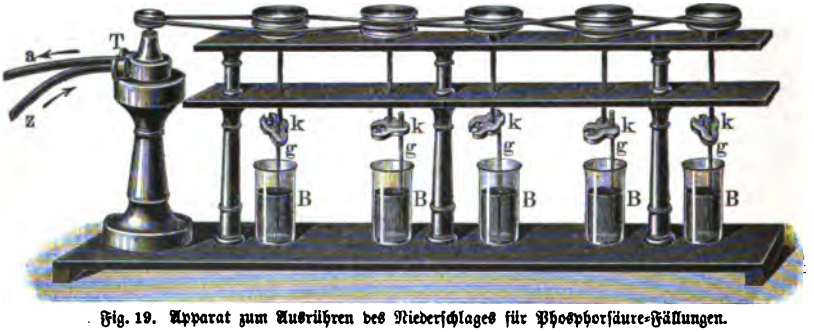


Fig. 19. Apparat zum Ausrühren des Niederschlages für Phosphorsäure-Fällungen.

Bei T ist eine kleine Laboratoriumsturbine angebracht, welche durch zufließendes Wasser bei z in Bewegung gesetzt wird und den Rührapparat gleichmäßig treibt; das zufließende Wasser tritt bei a aus.

Neuerdings hat A. Stutzer den Apparat in Kreisform für 12 Bestimmungen und mit selbstthätiger Zufluß-Einrichtung angefertigt.

Bei Fällung der Phosphorsäure nach der Citratmethode geht stets etwas und um so mehr Kalk mit in den Niederschlag über, je reicher die Lösung an Kalk ist. Für gewöhnlich hat indes dieser Umstand keinen Einfluß auf das Resultat, d. h. auf den aus dem gewogenen Niederschlag berechneten Phosphorsäuregehalt, weil dafür eine entsprechende Menge phosphorsaures Ammonmagnesium im Niederschlag fehlt. Bei kalkreichen Düngerlösungen, wie z. B. von Thomasphosphatmehl kann dieser Fehler indes ein merklicher werden, weshalb man solche Phosphate zweckmäßig mit Schwefelsäure aufschließt, wodurch ein großer Teil des Kalkes als Gyps ausgeschieden wird.

Bei Gegenwart von vielem Mangan findet man, wie A. Stutzer[14]) angiebt, nach der Citratmethode etwas zu niedrige Resultate; dieser Fehler läßt sich aber durch Zusatz einer etwas größeren Menge von Magnesiamixtur vermeiden.

Im übrigen ist die Citrat-Methode ebenso einfach als zuverlässig; bei Schiedsanalysen ist indes stets die Molybdän-Methode anzuwenden.

[14]) Landw. Versuchsst. 1890. Bd. 37. S. 291.

[15]) Derselbe kann von C. Gerhardt-Bonn oder Jul. Schäfer-Bonn bezogen werden.

Digitized by Google

3. Citratlösliche Phosphorsäure.

250 g citronensaures Ammon werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak genau neutralisiert und die Lösung auf ein spez. Gewicht von 1,09 gebracht.

2 g des Präcipitats oder Superphosphats werden mit 100 cc obiger Lösung in einer Reibschale verrieben, in ein Becherglas gespült und in einem Wasserbade eine halbe Stunde lang bei 50° C. erwärmt. Nach dem Absetzen filtriert man, indem man die überstehende Lösung soviel wie möglich dekantiert und den Filterrückstand dreimal mit einer Lösung von gleichen Teilen obiger Ammoniumcitratlösung und Wasser auswäscht. Derselbe wird noch feucht in einem Platintiegel mit einer conc. Lösung von kohlensaurem Natrium versetzt, getrocknet, geglüht, in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdunstet, mit Salpetersäure aufgenommen, filtriert und im Filtrat die Phosphorsäure nach der Molybdän-Methode S. 161 bestimmt. Die Differenz zwischen der Gesamt-Phosphorsäure und der in citronensaurem Ammon unlöslichen ergiebt die citratlösliche Phosphorsäure.

Nach den Vereinbarungen in Halle a. S. vom 18. Dez. 1881 werden 5 g unausgewaschenes Superphosphat oder 1 g Präcipitat oder 2 g Superphosphat mit viel zurückgegangener Phosphorsäure unter Zerdrücken in einer Schale mit 100 cc Petermann'scher Citratlösung in einen $^1/_4$ Literkolben gespült, 1 Stunde bei 40° C. digeriert, dann bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt, indem 50 oder 100 cc des Filtrats unter fortwährendem Umrühren mit 60 cc der gebräuchlichen Magnesiamixtur versetzt werden und ca. 15 Stunden stehen bleiben.

Die Darstellung der Petermann'schen Lösung ist folgende:

„Citronensäure wird in Ammoniak bis zur neutralen Reaktion aufgelöst, die Flüssigkeit auf 1,09 spez. Gewicht gebracht und dann pro Liter mit 50 cc Ammoniak versetzt. Wenn man in Superphosphaten wasserlösliche + in Ammoniumcitrat lösliche Phosphorsäure in einer Operation bestimmen will, so muß man unbedingt ein ammoniakalisches Ammoniumcitrat anwenden, weil sonst die freie Phosphorsäure das citronensaure Ammonium zersetzen und Citronensäure frei machen, diese aber unaufgeschlossenes 3-basisches phosphorsaures Calcium auflösen würde.

Neuere Vereinbarungen über die Ausführung dieser Methode liegen nicht vor. Auch sind die Präcipitate mit citratlöslicher Phosphorsäure in den letzten Jahren selten geworden. Es empfiehlt sich daher, im gegebenen Falle die Methode direkt mit dem Lieferanten zu vereinbaren.

4. Bestimmung der an Eisenoxyd + Thonerde gebundenen Phosphorsäure.

(Vergl. unter „Mineralphosphate c. präcipitierte Phosphate" weiter unten.

C. Kalibestimmung.

Zur Bestimmung des Kalis in Düngerlösungen muß erst die Schwefelsäure und Phosphorsäure entfernt werden. Die salzsaure, kalihaltige Lösung wird dieserhalb zum Kochen erhitzt, zunächst behufs Abscheidung der Schwefelsäure mit Chlorbarium versetzt, erkalten und absetzen gelassen, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird erhitzt, bei viel vorhandener

Digitized by Google

Phosphorsäure mit Eisenchlorid versetzt, ammoniakalisch gemacht und solange mit Ammoncarbonatlösung versetzt, als eine Fällung entsteht. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird filtriert, ausgewaschen und das Filtrat nebst Waschwasser in Ermangelung von großen geräumigen Platinschalen in einer gut glasierten Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die so erhaltenen Ammon- und Alkalisalze werden so gut als möglich mit einem Platinspatel in eine Platinschale gebracht, durch vorsichtiges Glühen die Ammonsalze verjagt und die noch in der Porzellanschale befindlichen Reste mit Wasser quantitativ in die Platinschale gespült. Man setzt eine entsprechende Menge (1—2 g) reine, kalifreie Oxalsäure hinzu und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Sodann erhitzt man über freier Flamme zuerst vorsichtig, später längere Zeit bis zur Rotglut, um einerseits alle organischen Stoffe zu entfernen, andererseits die Alkalien und alkalischen Erden in kohlensaure Salze überzuführen.

Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat nochmals mit Oxalsäure zur Trockne verdampft, geglüht 2c.

Alsdann nimmt man mit heißem Wasser auf, filtriert, wäscht aus, kocht und filtriert, wenn eine Trübung entsteht, nochmals, setzt zum Filtrat einige Tropfen Salzsäure und eine genügende Menge Platinchlorid zu und verdampft im Wasserbade in einer möglichst ammoniakfreien Atmosphäre zur Trockne. Der trockne Rückstand darf nicht mehr nach Salzsäuregas riechen. Man befeuchtet denselben mit einigen Tropfen Wasser, setzt Äther-Alkohol (1 : 3) zu und filtriert durch ein vorher bei 105°—110° C. getrocknetes und gewogenes Filter. Wenn das Kaliumplatinchlorid genügend ausgewaschen ist, d. h. der Äther-Alkohol nicht mehr gelblich, sondern farblos abläuft, verdunstet man den am Filter adhärierenden Äther-Alkohol zunächst bei mäßiger Temperatur[16]), trocknet dann bis zur Constanz des Gewichtes im Trockenschrank bei 105—110° C. und berechnet aus dem Kaliumplatinchlorid durch Multiplikation mit 0,305 das Chlorkalium oder durch Multiplikation mit 0,193 das Kali.

Besondere Vorschriften für die Untersuchung der einzelnen Düngemittel.

A. Probenahme und Verpackung.

Zur Erzielung richtiger Untersuchungs-Resultate für Düngemittel ist in erster Linie eine sorgfältige Probenahme erforderlich; die Proben müssen einem wirklichen Durchschnitt der Waren entsprechen. Zu dem Zweck nimmt man bei den pulverförmigen Düngemitteln aus dem Innern mehrerer Säcke (wenigstens 4—6) oder wenn der Dünger in Haufen lagert, von mehreren Stellen aus dem Innern des Haufens Einzelproben, bringt diese auf eine saubere, trockne Unterlage, mischt sie sorgfältig und ver-

[16]) Man darf das feuchte Filter nicht sofort bei 105—110° C. trocknen, weil durch den noch vorhandenen Äther-Alkohol Kaliumplatinchlorid reduciert wird und sich unter Umständen das Filter wegen teilweiser Verkohlung schwarz färbt.

Digitized by Google

wendet von dem Gemisch $^1/_2$—1 kg zur Einsendung. Die Einfüllung in Gefäße und die Verpackung hat so zu geschehen, daß die Düngemittel weder Wasser aufnehmen noch solches verlieren können; die Verpackung geschieht daher am besten in hinreichend gereinigten und trocknen Glas- oder auch Blechgefäßen[17]). Ganz trockne Düngemittel, welche, wie Knochenmehl, Hornmehl, Blutmehl, Thomasphosphatmehl 2c., nicht leicht Feuchtigkeit anziehen, können auch in Pappschachteln verpackt werden.

Die Proben werden alsdann sofort zum Versandt gebracht; auch empfiehlt sich, um von vornherein späteren Einwendungen vorzubeugen, die Proben vor Zeugen zu entnehmen und zu versiegeln.

B. Vorbereitung der Proben im Laboratorium.

Für die Vorbereitung der Proben im Laboratorium sind nach den Vereinbarungen in Halle a. d. S. am 18. Dez. 1881 und nach neueren Vorschlägen von Fabrik-Chemikern folgende Vorschriften gegeben:

1. Trockene Proben von künstlichen Düngemitteln dürfen, namentlich wenn dieselben aus verschiedenen Materialien hergestellt sind (z. B. Ammoniak-Superphosphate 2c.) behufs besserer Zerkleinerung gesiebt werden, falls es ihrer groben Beschaffenheit wegen wünschenswert erscheint; jedoch muß alsdann der gesamte auf dem Sieb verbliebene gröbere Anteil so fein zerkleinert werden, daß er durch die Maschen des Siebes fällt und mit dem zuerst abgesiebten Anteil gleichmäßig gemischt werden kann. Bei hinreichend feinen Materialien kann das Sieben wegfallen.

2. Bei feuchteren Düngemitteln, wo letzteres nicht erreicht werden kann, ist das Sieben unstatthaft, es hat sich hier die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung in der Reibschale zu beschränken.

3. Bei Ankunft der Proben[18]) ist das Gewicht derselben zu bestimmen und die ganze Menge der Probe vorzubereiten und aufzubewahren. Wenn es sich darum handelt, in der natürlichen Probe genau den Wassergehalt zu bestimmen, so wird dieselbe bei Ankunft in 2 Teile geteilt, die eine Hälfte für die Analyse verwendet, die andere im natürlichen Zustande aufbewahrt.

4. Die Restproben sollen in Gläsern mit dichtschließenden Stöpseln, womöglich in einem kühlen Raum $^1/_4$ Jahr aufbewahrt werden.

5. Bei Übersendung von Restproben ist entweder die ganze Menge der letzteren dem kontrollierenden Chemiker zu übermitteln, oder es hat vor der Teilung der Probe eine sorgfältige Durchmischung in einer großen Reibschale zu geschehen.

---

[17]) Vielfach wird gefordert, daß die Düngemittel nur in Glasgefäßen verpackt werden sollen. Diese Forderung ist wenig begründet. Die Düngemittel sollen so verpackt und verschickt werden, daß sie weder Feuchtigkeit anziehen noch abgeben können. Etwaige Veränderungen während des Transportes liegen weniger an einer Einwirkung derselben auf die Verpackungsumhüllung, als an einer durch Wasserverdunstung oder Wasseranziehung bewirkten Veränderung, so besonders bei Superphosphaten. Bei trocknen Düngemitteln ist eine Einwirkung auf die Verpackungsumhüllung an sich ausgeschlossen; denn corpora non agunt nisi soluta.

[18]) D. h. besonders wichtiger Proben.

Digitized by Google

Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweis der Identität der Wassergehalt bestimmt werden und zwar durch Trocknen bei 105 bis 110° C.

Bei Düngern, welche während des Trocknens kohlensaures Ammon abgeben, ist dieses außerdem zu bestimmen.

6. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muß sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

C. Untersuchung der einzelnen Düngemittel.

Für die Untersuchung der einzelnen Düngersorten ist noch das Folgende besonders zu bemerken:

I. Blutmehl, Ledermehl, Wolle, Wollstaub, Haare, Hornmehl, Fleischdüngemehl, Fischguano.

1. Stickstoff.

1,0—1,5 g Substanz werden nach Kjeldahl S. 150 oder Will-Varrentrapp S. 146 verbrannt.

Wenn die Substanz nicht von gleichartiger Beschaffenheit ist, z. B. aus gröberen und feineren oder schwereren und leichteren Teilen besteht, wie es oft bei diesen Düngemitteln der Fall ist und somit durch 1—1,5 g keine gute Mittelprobe erzielt werden kann, verfährt man zweckmäßig wie folgt[19]): 10—15 g der thunlichst fein gepulverten und sorgfältig gemischten Probe werden mit 150 cc des Schwefelsäuregemisches in Porzellanschalen so lange unter Umrühren mit dem Glasstabe auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich alles zu einem flüssigen Brei gelöst hat; darauf gießt man die Lösung in ein 200 cc fassendes Kölbchen, verwendet etwa 50 cc der Schwefelsäure zum Nachspülen der Schale, läßt erkalten und füllt auf 200 cc auf. Nach hinreichendem Umschütteln und Mischen werden von der Lösung 20 cc entsprechend 1,0 oder 1,5 g Subst. abgemessen und in einen Kolben zur weiteren vorschriftsmäßigen Zerstörung der organischen Substanz gegeben. Wenn die Substanz nicht völlig flüssig werden sollte, sondern breiartig bleibt, so verfährt man, wie unter Stallmist S. 141, b angegeben ist.

2. Phosphorsäure.

2,5—5,0 g Subst. werden mit etwa dem 4fachen Gewichte eines sehr fein zerriebenen Gemenges von 1 Gewichtsteil Kaliumsalpeter und 2 Gewichtsteilen trocknem kohlensauren Natrium gemengt und das Gemenge anfangs gelinde, dann langsam steigernd bis zur Rotglut und zuletzt zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in salpetersäurehaltigem Wasser, bringt die Flüssigkeit in einer Porzellanschale zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden, nimmt den Rückstand mit salpeter-

[19]) Nach Verfasser (Zeitschr. f. ang. Chem.). 1888. Heft 22.

Digitized by Google

säurehaltigem Wasser auf, filtriert und fällt mit etwa 100 cc Molybdänlösung (siehe weiter Phosphorsäurebestimmung S. 161).

Bei Fleischdüngemehl und Fischguano kann die Phosphorsäure auch wie bei Knochenmehl (siehe unten) bestimmt werden.

3. Asche, Sand und Feuchtigkeit.

(Wie „Knochenmehl" vergl. unten).

II. Knochenmehl.

1. Stickstoff.

1—1,5 g Subst. werden nach Kjeldahl oder Will-Varrentrapp verbrannt, S. 150 oder 146.

Bei sehr grobkörnigem Knochenmehl z. B. bei rohem und stark haarehaltigem Mehl verfährt man, wie vorstehend bei Blutmehl, Hornmehl 2c. S. 168 angegeben ist.

2. Asche, Sand und Phosphorsäure.

5 g Subst. werden verascht und darauf gewogen. Die Asche wird mit Salz- oder Salpetersäure längere Zeit (etwa $^1/_4$ St.) zum Sieden erhitzt, in einen 500 cc fassenden Kolben filtriert, der Rückstand (Sand, Thon) gut ausgewaschen und wenn dessen Bestimmung notwendig ist, geglüht, gewogen und als Sand + Thon in Rechnung gebracht. Das Filtrat kann, wenn es sich nur darum handelt, festzustellen, ob ein fest garantierter Gehalt vorhanden ist, gleichzeitig zur Bestimmung der Phosphorsäure dienen, indem man dasselbe auf 500 cc auffüllt, davon 50 cc schwach ammoniakalisch, dann schwach essigsauer macht und wie bei Superphosphat S. 160 titriert. Auf diese Weise findet man aber den Gehalt an Phosphorsäure nur auf 0,2—0,5 % genau.

Für genaue Untersuchungen wird die Phosphorsäure stets gewichtsanalytisch entweder nach der Molybdän- oder Citratmethode S. 161 und S. 163 bestimmt und das Aufschließen dadurch bewirkt, daß man entweder 5 g Knochenmehl in 50 cc Königswasser (3 Teile Salzsäure von 1,12 spez. Gewicht und 1 Teil Salpetersäure von 1,25 spez. Gew.) oder vorsichtig in einem Gemisch von 20 cc rauchender Salpetersäure und 50 cc conc. Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. löst, auf 500 cc auffüllt und hiervon 50 cc zur Fällung verwendet.

Die Zerstörung der organischen Substanz kann ferner auch durch Salzsäure und chlorsaures Kalium geschehen, oder endlich durch Zusammenschmelzen mit einem Gemisch von Kaliumsalpeter und Natriumcarbonat (im Verhältnis wie 1 : 2), wie bei Blutmehl, Hornmehl 2c. S. 168. Fermentierte Knochenmehle müssen unter allen Umständen auf diese Weise aufgeschlossen bzw. gelöst werden.

3. Feuchtigkeit.

5 g Subst. werden bei 100—110° C. zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Digitized by Google

4. Haut- und hornartige Stoffe.

Von dem gemahlenen, durch ein 1 mm-Sieb geschlagenen, sorgfältig gemischten Knochenmehle werden 10 g entweder in einen Cylinder (von 100—200 cc Inhalt) mit Ausguß, der vorher gut bis zur Hälfte mit Chloroform gefüllt ist, geschüttet, dann bis nahe an den Ausguß mit Chloroform gefüllt, das Ganze mehrmals durchgeschüttelt, hingestellt, bis die Chloroformschicht zwischen Bodensatz und Schwimmendem hinreichend klar geworden ist, und das oben Aufschwimmende durch raschen Guß auf ein trocknes Filter gebracht und abtropfen gelassen. Oder man füllt einen Scheidetrichter (von 200 cc Inhalt) mit weiter Durchbohrung zur Hälfte mit Chloroform, füllt 10 g Knochenmehl ein, dann fast voll mit Chloroform, schüttelt durch, läßt wie vorhin absetzen, dann den spez. schweren Teil des Knochenmehles nebst der klaren Schicht abfließen und bringt wie vorhin die schwimmenden Teile auf ein trocknes Filter. Nachdem das Chloroform abgetropft ist, wird das Filter bei 90—100° C. getrocknet, der Rückstand in eine Schale gebracht und gewogen.

A. Stutzer empfiehlt, die oben aufschwimmende Schicht in dem Scheidetrichter, wenn der Bodensatz bis nahe an diese abgelassen ist, erst mit Alkohol zu übergießen, diesen langsam durch den Glashahn abtropfen zu lassen und die restierende Substanz in eine tarierte Glasschale zu spülen, bei 100° C. zu trocknen und zu wägen. Die trockne Glasschale soll keinen gelben Fettrand zeigen. Da die Knochen indes jetzt allgemein stark entfettet werden, so dürfte diese Vorsicht kaum notwendig sein.

5. Feinheit.

Für die Qualität des Knochenmehles ist auch der Feinheitsgrad maßgebend; denn je feiner dasselbe gepulvert ist, desto rascher dürfte seine Wirkung sein, wenngleich in einigen Gegenden eine grobkörnige Ware vorgezogen wird. Über die Bestimmung des Feinheitsgrades sind bis jetzt keine Vereinbarungen getroffen.

Man kann sich aber zu dem Zweck der in agrik.-chem. Laboratorien viel verbreiteten Siebe bedienen, von denen Nr. I der Siebe auf 1 □ cm 1089, Nr. II = 484 und Nr. III = 256 Maschen hat; bei Nr. I kommen daher auf 1 □ mm = 11, bei Nr. II = 5, bei Nr. III = 2,5 Maschen; der Rest, welcher auf dem Siebe Nr. III zurückbleibt, wird als Mehl Nr. IV bezeichnet.

Für eine derartige Prüfung auf Feinheit verwendet man 50 oder 100 g Knochenmehl.

6. Was ist Knochenmehl?

Über diese Frage hat der Verband deutscher Versuchsstationen am 16. Sept. 1889 in Speier beraten; ein Teil der Versuchsstations-Vorsteher einigte sich zu folgender Erklärung[20]):

„Als Knochenmehl ist nur dasjenige Mehl zu verzeichnen, welches aus fabrikmäßig gereinigten Knochen oder Teilen derselben ohne jeden anderweitigen Zusatz und nur unter Entnahme von Fett und Leim hergestellt ist."

„Unter fabrikmäßiger Reinigung ist zu verstehen das sorgfältige Aussortieren der Knochen von Hufen, Klauen, Hörnern und anderen Hornteilen, Wolle, sowie anderen Beimengungen nicht tierischen Ursprungs."

---

[20]) Landw. Versuchsst. 1890. Bd. 37. S. 28.

Digitized by Google

Ein anderer Teil wünschte auf Vorschlag G. Kühn's den letzteren Satz noch dahin erweitert zu sehen, daß unter fabrikmäßiger Reinigung nicht bloß die sorgfältige Aussortierung von Hufen, Klauen, Hörnern und anderen Hornteilen, Wolle, sowie anderen Beimengungen nicht tierischen Ursprungs, „sondern auch die weitere Behandlung der Knochen verstanden werde, soweit sie dazu dient, dieselben für die Fabrikation von Leim bzw. Knochenkohle vorzubereiten".

Die weitere Behandlung der Knochen nach dem Aussortieren besteht darin, daß bei Vorbereitung der mit Benzin ꝛc. vorher entfetteten Knochen zur Knochenkohle- bzw. Leimfabrikation durch Abstampfen und Absieben zunächst als feinstes Siebprodukt ein Putzmehl gewonnen wird, welches vorwiegend die noch anhängenden knorpeligen, häutigen und fleischigen Bestandteile enthält; das nächstfolgende Siebprodukt ist ein Gries oder Schrot, welcher als Gries- oder Schrotmehl bezeichnet meistens mit dem feinsten Mahlprodukt, dem sog. Putzmehl, vereinigt und dann als „Knochenmehl" in den Handel gebracht wird; bei dem weiteren abermaligen Abstampfen und Absieben der Knochen werden ähnliche Siebprodukte erhalten, welche in derselben Weise behandelt werden.

Im Princip sollte man nun allerdings ein Mahlprodukt, in welchem sich vorwiegend die noch vorhandenen Verunreinigungen der Knochen zusammenhäufen, nicht schlechtweg als „Knochenmehl" und damit gleichwertig mit den reineren Abfall- und Fabrikationsprodukten bezeichnen dürfen. Denn es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß der Wert des Knochenmehles wesentlich dadurch bedingt wird, daß der Leim mit dem Kalkphosphat in innigster Mengung durchwachsen ist, d. h. daß die Wirkung desselben um so rascher und sicherer ist, je mehr Leimstickstoff auf das mit diesem durchwachsene Kalkphosphat entfällt; der in Form von Horn- und Fleischteilen ꝛc. beigemengte Stickstoff ist für die Überführung der Phosphorsäure bzw. des Kalkphosphats in eine lösliche Form mehr oder weniger ganz bedeutungslos.

Andererseits handelt es sich, wenn anders Hufe, Klauen, Hörner, Hornteile, Wolle und sonstige fremden Bestandteile nicht tierischen Ursprungs entfernt sind, um Verunreinigungen, welche sich in der Praxis eben nicht mehr entfernen lassen und daher als natürliche Beimengungen angesehen werden können.

Auch wird der durch diese Beimengung bedingte Minderwert wieder dadurch einigermaßen ausgeglichen, daß diese Art Knochenmehle durchweg mehr Stickstoff enthalten, als die Knochenmehle aus ganzen reinen Knochen ohne solche unvermeidliche Anhängsel. Denn wenn ein Knochenmehl 5,2% Stickstoff und 20% Phosphorsäure und gleichzeitig 8% bis 10% durch Chloroform abtrennbare Teile enthält, so muß dasselbe doch wohl gleichwertig mit einem Knochenmehl angesehen werden, welches nur 4,4% Stickstoff, 20% Phosphorsäure und etwa 2% durch Chloroform abtrennbare Teile aufweist.

Die Frage, *wie viel durch Chloroform abtrennbare Teile* soll man in einem Knochenmehle zulassen, hängt wesentlich von dem Gehalt an Stickstoff und dem Verhältnis des Stickstoffs zur Phosphorsäure in dem mit Chloroform behandelten Rückstande ab.

Ein Knochenmehl, welches aus ganzen Knochen *ohne* Vorbereitung für die Schrot- oder Leimfabrikation nach einem der neueren Fettextraktionsverfahren hergestellt ist, enthält im Durchschnitt 4,4—4,8% Stickstoff und 19,5—20,5% Phosphorsäure und dabei 1—2%, höchstens 3% durch Chloroform abtrennbare Teile; in diesem Knochenmehl stellt sich das Verhältnis von Stickstoff zu Phosphorsäure für den mit Chloroform behandelten Rückstand im Mittel wie 1 : 4,5 rund.

Ein solches Knochenmehl sollte daher Normal-Knochenmehl oder Knochenmehl Nr. 0 genannt werden.

Hierbei werden indes gewisse Schwankungen zugelassen werden müssen; denn wenn, wie gesagt, ein Knochenmehl 0,5% Stickstoff mehr also etwa 5,3% N, 19,5% Phosphorsäure und 10% durch Chloroform abtrennbare Teile enthält, so würde

Digitized by Google

nach Abzug der letzteren, deren N-Gehalt = rund 10% sein mag[21]) und deren Phosphorsäuregehalt vernachlässigt werden kann, ein Knochenmehl mit 4,3% N und 19,5% Ph., also ein Verhältnis von N : Ph. wie 1 : 4,5 verbleiben, welches ebenfalls als normal angesehen werden kann.

Für die minderwertigen 10% Hornbestandteile an Stelle von eigentlichem Knochenmehl erhält der Käufer dem letzteren gegenüber entsprechend mehr Stickstoff.

Selbstverständlich muß diese Ausgleichung eine Grenze haben, und diese ist dadurch gegeben, daß man für das Normalmehl eine untere Grenze an Phosphorsäure von etwa 19% verlangt. Denn bei einem höheren Gehalt an Horn- und Fleischbestandteilen in einem Knochenmehl (etwa 12—15% und darüber) geht der Gehalt an Phosphorsäure unter 19% herunter. Wenn also z. B. ein Knochenmehl 5,5% Stickstoff und nur 18—19% Phosphorsäure enthielte, würde es überhaupt nicht mehr zu den „Normalmehlen" gerechnet werden können.

Die untere Grenze für den N-Gehalt anlangend, so würde ein Knochenmehl, welches 4,0—4,4% Stickstoff und 20—22% Phosphorsäure und dabei nur geringe, etwa 1—2%, durch Chloroform abtrennbare Bestandteile enthält, so daß das Verhältnis von N : Ph. wie 1 : 4,5—5,0 sich stellte, ebenfalls noch mit der Bezeichnung als Normal-Knochenmehl zuzulassen sein; denn hier wird der geringere Gehalt an Stickstoff durch die volle Reinheit der Knochensubstanz d. h. Abwesenheit von Horn- ꝛc. Bestandteilen ersetzt.

Würde dagegen ein Knochenmehl mit 4,2% N, 21% Ph. und 7% durch Chloroform abtrennbaren Bestandteilen, also nach Abzug des durch Chloroform abgetrennten Stickstoffs (4,2—0,7 = 3,5%) ein Verhältnis des N : Ph. wie 1 : 6 besitzen, so dürfte es nicht mehr Normal-Knochenmehl heißen; denn in dem Verhältnis von N : Ph. liegt ein Beweis, daß teilweise entleimtes Knochenmehl zur Mischung verwendet wurde.

Solche Knochenmehle, welche also entweder unter 19% Phosphorsäure oder 3—4% Stickffoff und 22—25% Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug der durch Chloroform abtrennbaren Teile ein Verhältnis von N : Ph. wie 1 : 5,5 bis 8,5 herausstellt, sollten einfach als „Knochenmehle" bezeichnet werden.

Knochenmehle dagegen, welche nur 1—3% Stickstoff und 24—30% Phosphorsäure enthalten oder in welchen sich nach Abzug der durch Chloroform abtrennbaren Bestandteile ein Verhältnis des N : Ph wie über 8,5 bis zu 30 herausstellt, sollten den Namen „entleimte Knochenmehle" führen.

Letztere Bezeichnung und Unterscheidung ist gerechtfertigt, weil durch die Entleimung der Wert des Knochenmehles herabgedrückt wird; sie ist auch leicht verständlich, wenn es sich nur um Entleimung reiner Knochen handelt. Aber auch ein Knochenmehl, welches durch Vermischen von N-reichen Abfallmehlen mit entleimtem Mehl hergestellt ist, und welches z. B. 3,3% Stickstoff, 25,5% Phosphorsäure, aber 10% durch Chloroform abtrennbare Teile enthielte, so daß nach Abzug des letzteren etwa nur 2,3% Leimstickstoff verbliebe, müßte als „entleimtes Knochenmehl" bezeichnet werden; denn aus dem geringen Gehalt an Leimstickstoff nach Abzug des durch Chloroform abtrennbaren Stickstoffs kann geschlossen werden, daß die Hauptmasse eines solchen Knochenmehles, in welchem sich ein Verhältnis von N : Ph. wie 1 : über 8,5 berechnet, aus entleimtem Knochenmehl besteht.

Düngergemische endlich, in welchen nach Abzug des durch Chloroform abtrennbaren Stickstoffs weniger als 1% Leimstickstoff verbleibt und in welchen sich ein höheres Verhältnis von N : Ph. wie 1 : über 30 herausstellt, dürfen nicht mehr die Bezeichnung von Knochenmehl, sondern höchstens die von „gemischten Düngermehlen" führen. Denn es ist einleuchtend, daß ein Knochenmehl, welchem der Leimstickstoff bis auf weniger als 1% entzogen ist, schon mehr der Knochenasche als

[21]) In Wirklichkeit ist der Stickstoff-Gehalt in den Hornbestandteilen nicht unwesentlichen Schwankungen unterworfen, muß also stets besonders ermittelt werden.

Digitized by Google

dem Knochenmehl nahe kommt; thatsächlich sind hier Fälle beobachtet, in welchen man Gemische von Knochenasche mit Hornmehl als Knochenmehle verkauft hat, welches Gemisch offenbar solche Bezeichnung nicht verdient.

Zu diesen Sorten Knochenmehlen gesellt sich noch das rohe Knochenmehl, welches in einigen Gegenden durch einfaches Stampfen (Zerkleinern) der rohen Knochen hergestellt und deshalb von Landwirten beliebt wird, weil sich darin die Knochenbestandteile mit bloßem Auge und damit die Reinheit erkennen lassen.

Man bringt aber auch vielfach die von der Knochenschrotfabrikation herrührenden Abfälle nach Entfetten mit Benzin unter der Bezeichnung „rohes Knochenmehl" dort in den Handel, wo die Landwirte demselben vor dem gedämpften Mehle den Vorzug geben.

Wenngleich das Entfetten dem Knochenmehl für die Düngung nur zum Vorteil gereichen kann — denn das Fett kann nur die Zersetzung des Knochenmehles im Boden beeinträchtigen und damit die Wirkung verlangsamen — so ist dieser Vorgang doch ein Mißbrauch, weil er eine Täuschung der Käufer bezweckt.

Aus dem Grunde sollte mit der Bezeichnung „rohes" Knochenmehl nur ein solches Mehl zugelassen werden, welches auch wirklich nur durch Zerkleinern von rohen Knochen gewonnen ist.

Ausgeschlossen von diesen Normen ist selbstverständlich das bei der Fleischextraktion gewonnene Fleischknochenmehl, in welchem mitunter die durch Chloroform abtrennbaren Bestandteile 40—50% und mehr betragen, in welchem also mitunter nur wenig eigentliche Knochensubstanz vorhanden ist. Diese werden aber im Handel schon durch die Bezeichnung „Fleischknochenmehl" oder „Fleischdüngermehl" hinreichend von dem eigentlichen Knochenmehl unterschieden.

Ich glaube daher, daß man mit der ersten Definition für „Knochenmehl" vollständig ausreicht und daß man auch den Fabrikations- und Handels-Verhältnissen gerecht wird, wenn man ergänzend zu dieser Definition hinzufügt:

Für die Bezeichnung der einzelnen Sorten Knochenmehle sollen folgende Bestimmungen gelten:

1. Knochenmehle, welche 4—5,3% Stickstoff und 19—22% Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältnis von N : Ph. wie 1 : 4 bis 5,5 herausstellt, werden als Normalknochenmehle oder als Knochenmehl Nr. 0 bezeichnet.

2. Knochenmehle, welche 3—4% Stickstoff und 21—25% Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältnis von N : Ph. wie 1 : 5,5 bis 8,5 herausstellt, heißen einfach „Knochenmehl".

3. Knochenmehle, welche 1—3% Stickstoff und 24—30% Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältnis von N : Ph. = 1 : 8,5 bis 30[22]) herausstellt, führen die Bezeichnung „entleimte Knochenmehle".

4. Nur solche Knochenmehle dürfen als „rohe Knochenmehle" bezeichnet werden, welche durch Zerkleinern von rohen Knochen gewonnen sind.

5. Düngemehle, welche nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren weniger als 1% Stickstoff in Form von Knochenleimstickstoff enthalten, und in welchem sich ein höheres Verhältnis von N : Ph. wie 1 : 30 herausstellt, dürfen nicht mehr die Bezeichnung „Knochenmehl", sondern höchstens die von „gemischten Düngemehlen" führen.

Ausgenommen von diesen Bestimmungen ist das bei der Fleischextraktfabrikation gewonnene Düngemehl, welches durch die Bezeichnung „Fleischknochenmehl" oder „Fleischdüngemehl" hinreichend von dem eigentlichen Knochenmehl in vorstehendem Sinne unterschieden wird.

[22]) Vielleicht auch nur von 8 bis 25.

Digitized by Google

III. Peruguano.

a. Roher Peruguano.

1. Gesamtstickstoff.

Am besten werden 1,0—1,5 g Substanz nach der Jodlbaur-Kjeldahl'schen (S. 153 Nr. 3) oder auch nach der Förster-Kjeldahl'schen Methode (S. 154 Nr. 4) verbrannt. Will man mit Natronkalk verbrennen, so kann man nach Ruffle dem Natronkalk entweder gleiche Mengen unterschwefligsauren Natriums oder Kohle und Schwefel (auf 1—2 g Substanz 1,5 Teile eines Gemisches gleicher Teile Kohle und Schwefel) zusetzen. Noch zweckmäßiger verfährt man alsdann nach E. A. Grete, indem man 100 g feinen Natronkalk mit 18—20 g xanthogensaurem Kalium vermischt und die Substanz (1—1,5 g) mit diesem Gemisch in einer 38—40 cm langen Röhre vermengt und sehr langsam verbrennt. Hierbei erfolgt die Mischung der Substanz mit dem Natronkalk-Gemisch am besten in dem Verbrennungsrohr selbst (vergl. S. 147), um Ammoniakverlust zu vermeiden.

2. Ammoniakstickstoff.

Der als freies Ammoniak oder in Form von Ammoniaksalz vorhandene Stickstoff wird in 100 bzw. 200 cc einer Lösung von 10 g gut zerriebenem Guano pro 1 l durch Destillation mit gebrannter Magnesia bestimmt. (S. 154.)

3. Salpetersäure-Stickstoff.

Soll dieser bestimmt werden, so setzt man zu der Substanz, welche zur Ammoniakbestimmung gedient hat, nachdem alles Ammoniak abdestilliert worden ist, in denselben Destillationskolben unter Verdünnen mit Wasser etwa 20 g Kalihydrat und soviel Kaliumpermanganat, daß die Flüssigkeit nach dem Erhitzen bis zum Kochen deutlich blau erscheint, kocht noch eine Zeit lang, läßt dann erkalten, bringt nach dem Erkalten das Volumen auf ca. 100 cc, setzt 75 cc Spiritus und je 8—10 g Zink- und Eisenstaub zu und verfährt weiter unter Vorlegung neuer Schwefelsäure, wie S. 159 Nr. 3 angegeben ist.

Auch kann man den Salpetersäure-Stickstoff nach der Schlösing-Wagner'schen Methode bestimmen, indem man die von Ammoniak befreite Lösung bis auf ein kleines Volumen concentriert und nach S. 157 Nr. 2 behandelt. Die Differenz zwischen Gesamt-Stickstoff und Ammoniak + Salpetersäure-Stickstoff giebt den organischen Stickstoff.

4. Phosphorsäure.

α. Wasserlösliche Phosphorsäure.

Diese wird wie bei „Superphosphat" bestimmt (siehe weiter unten).

β. Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure.

Dazu werden 5 g Guano in einem $^1/_4$ l-Kölbchen mit 20—25 cc Salpetersäure und 2—3 cc Salzsäure 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt.

50 cc des Filtrates werden erst ammoniakalisch, dann salpetersauer gemacht und nun mit etwa 150 cc Molybdänlösung gefällt (siehe S. 161 Nr. 2)

Digitized by Google

oder die 50 cc werden direkt mit 20 cc Citronensäurelösung versetzt und dann weiter wie S. 163, b nach der Citratmethode behandelt.

Oder man schließt 1—2 g Substanz mit dem 4fachen Gewichte eines Gemenges von 2 Teilen wasserfreiem, kohlensaurem Natrium und 1 Teil Kaliumsalpeter, wie S. 168 Nr. 2 beschrieben, auf und fällt in der salpetersauren Lösung die Phosphorsäure entweder nach der Molybdän- oder nach der Citratmethode.

Weniger empfehlenswert ist die Methode, 5 g Guano mit conc. Natriumkarbonatlösung in einer Platinschale einzutrocknen, zu veraschen und in einem aliquoten Teil der salpetersauren Lösung die Phosphorsäure nach einer der angegebenen Methoden zu bestimmen.

5. Kali.

Zu diesem Zwecke verascht man 5 g Substanz, löst dann in Salzsäure, füllt auf 500 cc auf und bestimmt in 100 cc, wie bei Kalibestimmung (S. 165) angegeben, das Kali.

6. Oxalsäure.

a. Lösliche Oxalsäure. 10—20 g zerriebener roher Peruguano werden mit 1 l Wasser 2 Stunden in der Kälte digeriert, dann filtriert und vom Filtrat 100 cc zur Bestimmung verwendet.

Man säuert zuerst mit Essigsäure stark an und fällt in der Siedhitze die Oxalsäure mit einer essigsauren Lösung von Chlorcalcium oder mit essigsaurem Calcium. Das abfiltrierte oxalsaure Calcium wird auf dem Gebläse bis zur Constanz geglüht und als Kalkoxyd gewogen; da auf diese Weise leicht Gyps und Kalkphosphat mit niederfallen, so muß der erhaltene Kalk stets auf Schwefelsäure und Phosphorsäure geprüft werden. Zu diesem Zwecke löst man denselben in Salzsäure, teilt in zwei Hälften und fällt quantitativ die eine Hälfte mit Chlorbarium, die andere, nachdem ammoniakalisch, dann salpetersauer gemacht worden ist, mit Molybdänlösung.

Es wird die dem gefundenen Bariumsulfat entsprechende Menge schwefelsaures Calcium (1 Teil $BaSO_4 = 0{,}584$ Teile $CaSO_4$) und die dem gefundenen pyrophosphorsauren Magnesium entsprechende Menge phosphorsaures Calcium (1 Teil $Mg_2P_2O_7$ = rund 1,4 Teile $Ca_3P_2O_8$) von dem Kalkoxyd in Abzug gebracht und aus dem Rest die wasserlösliche Oxalsäure berechnet (1 Teil $CaO = 1{,}607$ g $C_2H_2O_4$).

b. Gesamt-Oxalsäure. 5 g Guano werden mit 20 g kohlensaurem Natrium und etwa 200 cc Wasser gekocht, die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser auf 500 cc gebracht, gemischt und durch ein trocknes Filter filtriert. 50 oder 100 cc werden mit Essigsäure angesäuert und darin wie vorstehend die Oxalsäure bestimmt.

7. Feuchtigkeit.

Da beim Erwärmen des rohen Guano auf 110° C. auch Ammonsalze entweichen, so wird das Wasser, wenn es sich um genaue Resultate handelt, in der Weise bestimmt, daß etwa 2 g Substanz in ein Porzellanschiffchen und dieses in eine in einem Luft- oder Wasserbade liegende Glasröhre gebracht wird, indem man das eine Ende der Glasröhre mit einem Kugelröhrchen, welches mit conc. Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstückchen enthält, das andere mit einem, 10 cc titrierte Schwefelsäure enthaltenden Kugelapparat und diesen wieder mit einem Aspirator verbindet. Nach Beschickung des Apparates erhitzt man das Luft- oder Wasserbad auf 100—110° C. und

Digitized by Google

saugt langsam einen trocknen, ammoniakfreien Luftstrom durch. Nach etwa einstündigem Trocknen wägt man das Porzellanschiffchen mit der Substanz zurück, titriert das in der Vorlage aufgefangene Ammoniak und zieht das Gewicht des letzteren von dem Gesamtverluste ab.

8. Asche und Sand sowie Echtheit.

Asche und Sand werden wie bei Knochenmehl S. 169 bestimmt.

Roher, natürlicher Peruguano kommt jetzt nur selten mehr im Handel vor. Die als solcher vertriebenen Marken I und II sind zum Teil, nämlich mit 10—15 % Schwefelsäure von 60—62° Bé. aufgeschlossen und enthalten die Phosphorsäure in bis zur Hälfte wasserlöslichem Zustande.

Da ferner der Gehalt des Peru-Guano besonders an Stickstoff immer mehr zurückgeht, so wird letzterer mitunter durch Zusatz von Salpeter oder sonstigen N-haltigen Stoffen erhöht.

Man sollte daher mit der Bezeichnung „Peru-Guano" nur solche Ware zulassen, welche außer Schwefelsäure zum Aufschließen keine irgend welche anderen Zusätze erfahren hat. Alle sonstigen künstlichen Mischungen sollten entweder als „gemischter Peru-Guano" oder als „Salpeter-Peru-Guano ꝛc." von der echten unvermischten Ware unterschieden werden.

Für die Frage der Echtheit des Peru-Guano kann dienen:

a. Die Prüfung auf Harnsäure; 1—2 g Guano mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, liefern einen gelben oder ziegelroten Rückstand, der durch wenig Ammoniak schön purpurrot wird (Murexidprobe), durch nachherigen Zusatz von Kali- oder Natronlauge schön rötlich blau.

Diese Reaktion gelingt wegen der rötlichen Färbung des Peru-Guano nur in den seltensten Fällen gut. Besser aber auch nicht immer zuverlässig ist, 15—20 g Peru-Guano mit Kali- oder Natronlauge auszukochen, heiß zu filtrieren, das Filtrat mit Salz- oder Schwefelsäure zu versetzen und die nach 1—2 tägigem Stehen erhaltene Ausscheidung auf Harnsäure zu prüfen.

b. Die Bestimmung des Kalis; echter Peru-Guano enthält 2—4 % Kali. Letzteres kann aber auch leicht künstlich zugesetzt werden.

c. Die Bestimmung der Oxalsäure; der Peru-Guano enthält umsomehr Oxalsäure, je mehr Stickstoff er enthält, nämlich bis 18 % Oxalsäure bei 8—10 % Stickstoff und mit letzterem entsprechend weniger.

Wir fanden z. B. in 6 Sorten echten Peru-Guano's neuester Einfuhr:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	%	%	%	%	%	%
Gesamt-Stickstoff	8,13	7,86	7,26	5,96	6,01	3,33
Ammoniak-Stickstoff	6,53	6,30	5,77	3,63	3,06	2,06
Gesamt-Phosphorsäure	14,72	14,39	15,70	18,19	17,50	22,80
Kali	2,77	2,84	2,91	1,68	2,58	3,86
Gesamt-Oxalsäure	18,13	19,23	16,40	10,29	7,96	0,82
Lösliche Oxalsäure	7,31	7,98	4,86	3,57	2,43	0

Der Gehalt an Oxalsäure, die in einem entsprechenden Verhältnis zum Stickstoff stehen muß, bietet daher wohl den sichersten Anhaltspunkt zur Entscheidung der Echtheit eines Peru-Guano; denn diese künstlich zuzusetzen, dürfte wohl nicht rentieren.

Digitized by Google

b. Aufgeschlossener Peru-Guano.

1. Stickstoff.

Derselbe wird wie der Gesamtstickstoff bei dem rohen Guano bestimmt. (S. 174.)

2. Lösliche Phosphorsäure.

Diese wird wie bei Superphosphat bestimmt. (S. 186.)

3. Kali und sonstige Bestandteile

werden wie bei rohem Peru-Guano (S. 175) bestimmt.

IV. Baker-, Malden-, Mejillones-Guano.

1. Stickstoff.

Diese Guanosorten enthalten nur sehr wenig Stickstoff; falls er bestimmt werden soll, verfährt man ebenso wie bei Bestimmung des Stickstoffs im Peru-Guano S. 174.

2. Phosphorsäure.

Dieselbe wird nach den unter rohem Peru-Guano S. 174 bzw. wie bei Knochenmehl S. 169 angegebenen Methoden bestimmt.

3. Asche, Sand und Feuchtigkeit

werden wie bei Knochenmehl (S. 169) bestimmt.

V. Knochenkohle, Knochenasche u. s. w.

1. Phosphorsäure.

5 g fein zerriebener Substanz werden wie bei Knochenmehl verascht (Knochenasche wird direkt gelöst), dann mit mäßig conc. Salzsäure $^1/_4$ Stunde gekocht, zur Abscheidung etwaiger Kieselsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und filtriert. Der Rückstand wird nach dem Auswaschen, wenn erforderlich, getrocknet, geglüht und gewogen; er ergiebt die vorhandene Sandmenge. Das Filtrat wird auf 500 cc gebracht und 50 cc davon zur Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode S. 161 a, oder nach der Citratmethode S. 163 b, verwendet. Bei viel vorhandener Kohle in Knochenkohlen schließt man wie bei Knochenmehl, S. 169, auf.

2. Feuchtigkeit.

Durch Trocknen von 5 g Substanz bei 105—110° C. bis zur Gewichtsconstanz.

3. Kohlensäure und Ätzkalk.

Die Kohlensäure wird wie bei Boden S. 16 oder wie bei Mergel S. 105, in ca. 3 g bestimmt.

Sollte auch Ätzkalk zugegen sein, so feuchtet man eine zweite Probe im Tiegel mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat an, verdunstet die

Digitized by Google

Feuchtigkeit unter Bedecken des Tiegels mit dem Deckel, wiederholt diese Operation mehrmals und erhitzt zuletzt vorsichtig etwas stärker, jedoch nicht bis zum Glühen, so daß von der Kohle nichts verbrennt. Hierauf wird nochmals die Kohlensäure bestimmt und aus der Differenz, welche man bei der ersten und zweiten Bestimmung findet, die vorhandene, der mehr gefundenen Kohlensäure entsprechende Menge Ätzkalk berechnet; 1 Teil $CO_2 = 1{,}273$ Teile CaO.

4. Schwefelsäure und Salzsäure.

Zur Untersuchung auf diese Bestandteile fällt man die verdünnte salpetersaure Lösung mit Bariumnitrat- bzw. Silbernitratlösung.

VI. Mineralphosphate.

a. Thomasschlacke.

1. Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in dem Thomasphosphatmehl werden 5 oder 10 g bald mit Salzsäure, bald mit Königswasser, bald mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Unter den deutschen Agrikulturchemikern ist bis jetzt die Aufschließung:

α) Mit Schwefelsäure vereinbart. Dieselbe wird am besten nach dem Vorschlage von G. Loges[23]) ausgeführt. 10 g Phosphatmehl werden in einem 1/2 l-Kolben von hartem Kaliglase mit Wasser durchfeuchtet und mit 50 cc conc. Schwefelsäure versetzt. Darauf erhitzt man die Masse entweder im Sand- oder Luftbade oder auch über großer freier Flamme auf dem Drahtnetz, bis sich weiße Dämpfe entwickeln. Beim Erhitzen über freier Flamme vollzieht sich die Aufschließung in 1/4 Stunde. Man läßt erkalten, füllt bis zur Marke auf, mischt und filtriert. Die filtrierte Flüssigkeit trübt sich nach längerer Zeit[24]) häufig durch ausscheidendes Calciumsulfat, das sich dann aber später in citronensaurem Ammon wieder löst. Ohne darauf also Rücksicht zu nehmen, werden 50 cc dieser Lösung mit 20 cc Citronensäurelösung versetzt, mit 10 procentigem Ammoniak nahezu neutralisiert und weiter wie oben S. 163 b nach der Citrat-Methode behandelt.

M. Märcker empfiehlt folgendes an der Versuchsstation Halle gebräuchliches Verfahren:

10 g Thomasphosphatmehl werden in einer Porzellanschale mit wenig Wasser angefeuchtet, darauf mit ca. 5 cc verdünnter Schwefelsäure (1:1) und nach dem Erhärten der Masse, welches sehr schnell erfolgt, mit 50 cc conc Schwefelsäure versetzt; durch 1/2 stündiges starkes Erhitzen des Gemisches auf dem Sandbade, wobei man einige Male durchrührt, ist die Masse vollständig aufgeschlossen. Dieselbe wird, wenn sie noch nicht vollständig erkaltet ist, mit 50—75 cc Wasser verdünnt und dann in 1/2 Literkolben gespült; nach

[23]) Repertorium f. analyt. Chem. 1887. S. 85 u. Privat-Mittheilung.

[24]) Läßt man die saueren unfiltrierten Lösungen einige Stunden stehen, so geben dieselben leicht ganz klare Filtrate.

Digitized by Google

dem Abkühlen wird auf 500 cc aufgefüllt, durch ein Filter von dichtem Filtrierpapier filtriert, von dem Filtrat 50 cc = 1 g Substanz mit 100 cc Citratlösung (nach Märcker, vergl. S. 163) versetzt, abgekühlt und nach Zusatz von 25 cc Magnesiamixtur ausgerührt.

Die Aufschließung des Thomasphosphatmehles mit Schwefelsäure hat den Vorteil, daß dadurch einerseits die Kieselsäure so gut wie vollständig und der Gyps zum größten Teil ausgeschieden wird, welche beide die spätere Fällung der Phosphorsäure (vergl. S. 164) beeinträchtigen können[25]), andererseits auch die Thonerde fast vollständig beseitigt wird, so daß man stets Lösungen von fast gleichem Gehalt an Gyps und Thonerde erhält. Auf diese Weise fallen die Resultate für die nach der Citratmethode bestimmte Phosphorsäure gleichmäßiger aus. Die freie Schwefelsäure ist nach R. Fresenius[26]) ohne Einfluß auf die Bildung des Molybdänniederschlages, wenn die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt wird. Etwa vorhandenes Eisenoxydul wird durch die Salpetersäure der Molybdänlösung oxydiert. Das Aufschließen mit Schwefelsäure hat aber den Nachteil, daß sich mitunter Gyps unlöslich an den Gefäßwandungen ansetzt, und dadurch, daß er Phosphatlösung einschließt, fehlerhaft wirken kann.

Aus dem Grunde wird von vielen Seiten

β) das Aufschließen mit Salzsäure vorgezogen. Hiernach werden 5 oder 10 g Phosphatmehl mit ca. 75 bzw. 150 cc conc. Salzsäure in einer Porzellanschale unter tüchtigem Durchrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand etwa ½ Stunde behufs Abscheidung der Kieselsäure im Luftbade — oder auch 1—2 Stunden im Wasserbade — erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser in der Wärme aufgenommen, die Lösung incl. unlöslichen Rückstand in einen 500 cc-Kolben gespült, abgekühlt, nach dem Abkühlen bis zur Marke aufgefüllt, gemischt, durch ein trocknes Filter filtriert und hiervon 50 cc nach der Citrat- oder Molybdänmethode gefällt.

Eine vollständige und glatte Aufschließung des Thomasphosphatmehles erreicht man auch durch Eindampfen mit Königswasser statt mit Salzsäure.

Indes wird hierdurch leicht etwas zuviel Phosphorsäure gefunden, weil der vorhandene Phosphor in Phosphorsäure übergeführt und mit bestimmt wird. Freilich geht auch ein Teil des Phosphors durch Aufschließen mit Schwefelsäure und Salzsäure in Phosphorsäure über; für gewöhnlich sind die Differenzen nur gering und hat es keinen wesentlichen Einfluß, ob man mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Königswasser aufschließt.

2. Kieselsäure, Mangan, Eisen, Kalk, Magnesia, Kohlensäure, Schwefel.

Die Kieselsäure wird durch Eindampfen mit Salzsäure bzw. Königswasser abgeschieden und kann nach Aufnehmen mit salzsäurehaltigem Wasser durch Abfiltrieren und Auswaschen des Rückstandes bestimmt werden. Ist auch Sand als Beimengung anzunehmen, so kocht man den gewogenen Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und etwas Natronlauge aus und wägt nach dem Auswaschen den unlöslich gebliebenen Sand (vergl. S. 33).

Mangan, Eisen, Kalk und Magnesia werden in der salzsauren Lösung genau wie bei Boden, S. 26—29, bestimmt.

[25]) Die Beseitigung der Kieselsäure scheint nach verschiedenen neueren Untersuchungen allerdings nicht so notwendig.

[26]) Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 3. S. 451.

Digitized by Google

Das von H. Immendorff[27]) vorgeschlagene Verfahren, behufs Bestimmung des Kalkes allein, diesen ohne Rücksicht auf Eisen und Phosphorsäure direkt in der schwach salzsauren Lösung mit oxalsaurem Ammon zu fällen, liefert keine zuverlässigen Resultate, weil der Niederschlag mehr oder weniger Mangan einschließt. Für eine genaue Bestimmung des Kalkes muß vorher Eisen und Mangan nach S. 26 u. 28 abgeschieden und der Kalk in der erhaltenen essigsauren Lösung mit oxalsaurem Ammon gefällt werden.

Über die Bestimmung von etwa vorhandener Kohlensäure vergl. S. 16, über die des Schwefels S. 42.

3. Spezifisches Gewicht.

Die einzelnen Thomasphosphatmehle unterscheiden sich nicht selten je nach dem Gehalt an metallischem Eisen durch ein verschiedenes spez. Gewicht. Die Ermittelung desselben kann wie bei „Cement", S. 120, erfolgen.

4. Löslichkeitsgrad der Phosphorsäure.

Über den Grad der Löslichkeit der Phosphorsäure kann man durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure oder mit Ammoniumcitrat (vergl. S. 165) Aufschluß erhalten.

5. Feinmehl.

50 g Phosphatmehl werden in einem Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser beträgt und aus dem Drahtgewebe Nr. 100 von Amandus Kahl-Hamburg (glattes Gewebe) hergestellt ist, 15 Minuten lang mit der Hand oder einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt. Die Differenz: 50 minus Gewicht des auf dem Sieb verbleibenden Rückstandes giebt den Feinmehl-Gehalt.

Als Schüttelwerk kann zweckmäßig die von M. Fleischer empfohlene und von Aug. Fr. Weiland-Bremen angefertigte Vorrichtung (S. 181) verwendet werden, welche für Hand- oder wie hier für Wassermotor-Betrieb eingerichtet werden kann. S ist das Sieb, welches durch die eiserne Platte D mittelst der Schraube K fest eingeklemmt wird.

Das Rad R trägt die Schnur vom Wassermotorrad. Die gekrümmte Stange W bewirkt eine auf- und abgehende Schüttelung des Siebes; die Hubgeschwindigkeit beträgt bei gewöhnlichem Handbetrieb ca. 700 in der Minute.

Statt nebenstehenden Schüttelwerkes kann man sich auch des von A. Stutzer construierten, S. 187 abgebildeten Schüttelwerkes bedienen.

Bei Bestimmung des Feinmehl-Gehaltes kommen durchweg recht erhebliche Differenzen vor. Sie liegen einerseits in der Ungleichheit des Siebes — selbst das von einer und derselben Fabrik bezogene Drahtnetz weist Ungleichheiten auf oder verändert sich mit dem längeren Gebrauch, weshalb es öfters erneuert werden soll —, andererseits sind die Differenzen durch die Art des Siebens bedingt; bei Maschinenbetrieb und vertikaler Bewegung findet man durchweg einen höheren Gehalt an Feinmehl als bei Handbetrieb und horizontaler Bewegung des Siebes. Differenzen von einigen Procenten sind daher nicht auffallend und kaum vermeidbar.

Enthält ein Schlackenmehl gröbere (hirsekorngroße) Schlackenstücke, so soll man diese nach M. Fleischer durch ein entsprechendes weiteres Sieb

[27]) Landw. Versuchsst. 1887. Bd. 34. S. 379.

Digitized by Google

vorher absieben und getrennt in Rechnung bringen. Mitunter finden sich auch infolge eingedrungenen Wassers Klümpchen im Thomasphosphatmehl, welche durch leichtes Zerdrücken oder durch anhaltendes Sieben zu Staub zerfallen.

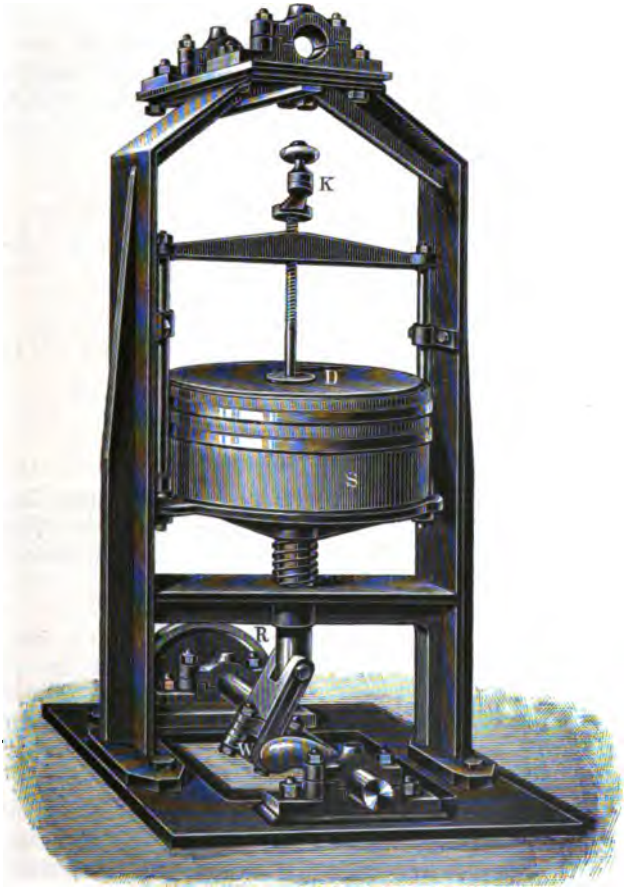


Fig. 20. Schüttelwerk für Thomasphosphatmehl.

b. Phosphorite, Apatite, Coprolithe etc.

1. Phosphorsäure.

5 g der möglichst fein zerriebenen Masse werden in einem Kolben oder in einer Porzellanschale — bei reichlich vorhandenen kohlensauren Erden unter Bedecken mit einem Uhrglase — mit Königswasser (3 Teile Salzsäure von 1,12 spez. Gew. und 1 Teil Salpetersäure von 1,25 spez. Gew.) entweder $^1/_2$ Stunde gekocht oder im Wasserbade zur Trockne verdampft, behufs Abscheidung der Kieselsäure einige Zeit im Luftbade erwärmt, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf 500 cc

Digitized by Google

gebracht und davon 50 cc entweder nach der Molybdänmethode, S. 161, oder Citratmethode, S. 163, behandelt.

M. Märcker empfiehlt folgende Aufschließung wie bei Knochenmehl S. 169: 5 g feinst gepulverte Substanz werden in gut gekühlten 1/2 Literflaschen mit 20 cc rauchender Salpetersäure und 50 cc conc. Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. 1/2 Stunde stark gekocht, abgekühlt, auf 500 cc aufgefüllt, durch dichtes Filtrierpapier filtriert, 50 cc des ganz klaren Filtrats annähernd mit Ammoniak neutralisiert, mit 100 cc Citratlösung (nach Märcker S. 163 b) versetzt, gekühlt und nach Zusatz von 25 cc Magnesiamixtur 1/2 Stunde ausgerührt 2c.

2. Kohlensäure.

In 3—5 g Substanz wie bei Boden S. 16 oder wie bei Mergel S. 105.

3. Feuchtigkeit.

5 g der feingepulverten Substanz werden bei 105°—110° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

c. Präcipitierte Phosphate.

1. Gesamtphosphorsäure.

5 g Substanz werden in einem 1/2 Literkolben mit Salzsäure, bis Lösung erfolgt, gekocht; sodann abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, durch ein trocknes Filter filtriert und 50 cc des Filtrates nach der Molybdän- S. 161 oder Citratmethode S. 163 behandelt.

2. Citratlösliche Phosphorsäure.

Dieselbe wird nach der S. 165 angegebenen Methode bestimmt.

3. Bestimmung der an Eisenoxyd und Thonerde gebundenen Phosphorsäure.

100 cc der unter (1) gewonnenen Lösung werden[28]) unter Abkühlen ammoniakalisch, sodann essigsauer gemacht. Sobald sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat, wird filtriert, ausgewaschen, der Rückstand auf dem Filter wieder in Salzsäure gelöst, das Filter gut ausgewaschen, sodann das Filtrat nochmals unter Kühlen ammoniakalisch, und wieder essigsauer gemacht, filtriert 2c.

Es muß zweimal auf diese Weise gefällt werden, um die Fällung frei von phosphorsaurem Calcium zu erhalten.

Wenn sich der Niederschlag gesetzt hat, wird filtriert, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und die Hälfte des Niederschlages als Eisenoxyd + Thonerde in Rechnung gebracht.

Diese Methode giebt jedoch nach E. Glaser[29]) sehr erhebliche Differenzen, da einerseits phosphorsaure Thonerde löslich bleibt und zwar mehr oder weniger, je nach der Menge des verwendeten Essigsäurezusatzes,

[28]) Wenn Eisen auch als Oxydul verhanden sein sollte, so muß dasselbe vorher durch Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kaliums oxydiert werden.

[29]) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1889. S. 636.

Digitized by Google

andererseits nicht immer alles Eisenoxyd und Thonerde an Phosphorsäure gebunden wird. In diesem Falle werden durch Ammoniak, Eisen und Aluminium zum Teil blos als Oxydhydrate gefällt, welche in Essigsäure löslich sind, also verloren gehen und auch noch auf phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde lösend wirken.

E. Glaser schlägt daher folgende Methode vor:

5 g Phosphat werden in bekannter Weise in 25 cc Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. und in etwa 12,5 cc Salzsäure von 1,12 spez. Gew. gelöst und auf 500 cc gebracht.

100 cc Filtrat = 1 g Substanz werden in $^1/_4$ Literkolben gebracht, und hierzu 25 cc Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. gesetzt. Man läßt den Kolben etwa 5 Minuten stehen, schüttelt ihn einige Male, setzt etwa 100 cc Alkohol (95 %) zu, füllt nach dem Abkühlen mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Hierbei findet Contraction statt. Man lüftet den Stöpsel, füllt abermals mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt von neuem. Nach $^1/_2$stündigem Stehen — R. Jones empfiehlt zur vollständigen Abscheidung des Gypses 12stündiges Stehen — wird filtriert. 100 cc Filtrat gleich 0,4 g Substanz werden in einer Platinschale eingedampft, bis der Alkohol verjagt ist, die alkoholfreie Lösung in einem Becherglase mit etwa 50 cc Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Alsdann entfernt man die Flamme, setzt zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, bringt wieder auf die Flamme und beseitigt das überschüssige Ammoniak durch anhaltendes Kochen. Man läßt erkalten, filtriert, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt phosphorsaures Eisenoxyd + phosphorsaure Thonerde, von welcher Menge die Hälfte als Eisenoxyd und Thonerde angenommen wird.

Wir haben nach dieser Methode gute Resultate erzielt.

A. Stutzer[30]) schlägt folgende Methode vor:

Von der salzsauren Lösung des Rohphosphates (5 g mit 50 cc Salzsäure von 1,12 spez. Gew. gekocht, dann mit Wasser zu 500 cc verdünnt) werden 100 cc (1 g der ursprünglichen Substanz entsprechend) abgemessen, durch Ammoniak alkalisch, dann durch Essigsäure schwach sauer gemacht. Das ausgeschiedene Eisen-Thonerde-Phosphat wird auf einem Faltenfilter gesammelt, die Wand des Becherglases einmal mit Wasser abgespritzt und dieses Wasser ebenfalls auf das Filter gegossen. Nach völligem Abtropfen der Flüssigkeit wirft man das Filter nebst Inhalt in das vorhin benutzte Becherglas, gießt 150 cc Molybdänlösung hinzu, rührt die Mischung entweder 5 Minuten lang mittelst eines mechanischen, durch eine Turbine getriebenen Rührapparates (vergl. S. 164), oder man erwärmt die Mischung einige Zeit im Wasserbade. Jetzt wird der gelbe, aus phosphormolybdänsaurem Ammon bestehende Niederschlag abfiltriert, das Filtrat durch Ammoniak schwach alkalisch gemacht und 10 Minuten lang im Wasserbade erwärmt. Man sammelt Eisenoxyd + Thonerde auf einem kleinen Filter. Bisweilen ist der Niederschlag durch geringe Mengen von Molybdänsäure verunreinigt; man löst alsdann zur völligen Entfernung derselben nochmals in Salzsäure,

[30]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890. S. 43.

Digitized by Google

fällt in gleicher Weise wie vorhin durch Zusatz von Ammoniak und erhält nun Eisenoxyd + Thonerde völlig frei von allen Beimengungen.

Bei diesem Verfahren würden die von E. Glaser gerügten Mängel der Abscheidung von phosphorsaurem Eisen und Thonerde bestehen bleiben, während die direkte Wägung des Niederschlages von Eisenoxyd + Thonerde gewisse Vorzüge hat.

R. Jones (Chem. Ztg. 1890. S. 269) empfiehlt daher die beiden Methoden zu verbinden, d. h. phosphorsaures Eisenoxyd + Thonerde nach Glaser abzuscheiden und aus diesen die reinen Oxydhydrate nach Stutzer zu fällen.

4. Bestimmung des Arsengehaltes in dem zu Fütterungszwecken verwendenden Präcipitat.

a. Qualitativer Nachweis. Zu diesem Zwecke sei das Gutzeit'sche Verfahren wegen der sehr bequemen Ausführbarkeit empfohlen:

Man bringt 1—2 g Substanz in ein größeres Probierglas, setzt etwa 1 g chemisch reines Zink sowie etwa 10 cc schwach verdünnte, chemisch reine Salzsäure hinzu, verschließt die Mündung lose mit einem Baumwollbausch (um spritzende Flüssigkeitströpfchen zurückzuhalten) und deckt darüber ein mit kalt gesättigter conc. Silbernitratlösung (1 : 1) getränktes Stückchen Filtrierpapier. Man läßt in einem wenig belichteten Raume etwa 1 Stunde stehen; entsteht auf dem Filtrierpapier ein gelber Fleck, so ist Arsen vorhanden.

Das Zink darf keine Spur Schwefelzink und ebenso wenig wie die Salzsäure Arsen enthalten, worüber man sich durch einen blinden Versuch Sicherheit verschafft.

b. Quantitative Bestimmung. 10—20 g Substanz werden nach den Vereinbarungen im Reichsgesundheitsamt[31]) in einer Porzellanschale in der nötigen Menge, nämlich in etwa 25 cc reinster Salzsäure von 1,10—1,12 spez. Gew. und 75 cc Wasser gelöst; man setzt 0,5 g chlorsaures Kalium hinzu, bringt auf ein Wasserbad, giebt, wenn die Flüssigkeit die Temperatur des Wasserbades angenommen hat, von 5 zu 5 Min. weitere kleine Mengen von chlorsaurem Kalium hinzu, im ganzen etwa 2 g, und ersetzt dabei das verdunstende Wasser. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird filtriert, das erste Filtrat in einer Kochflasche erhitzt, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist, das Waschwasser dagegen für sich bis auf ca. 50 cc im Wasserbade verdunstet und dann beide Flüssigkeiten vereinigt. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit soll das 8—10fache Volumen der angewendeten Salzsäure, also 200—250 cc betragen.

In die auf 60—80° C. erwärmte Flüssigkeit leitet man 3 Stunden lang, indem man dieselbe auf dieser Temperatur erhält, reines, gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in langsamem Strom ein, läßt 12 Stunden an einem mäßig warmen Ort stehen, filtriert, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, behandelt darauf noch feucht mit Schwefelammonium, — (etwa 4 cc desselben + 2 cc Ammoniak-Flüssigkeit von 0,96 spez. Gew. + 15 cc Wasser genügen —, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem

[31]) Vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1888. S. 307.

Digitized by Google

Wasser nach, verdampft das gesamte Filtrat in einem Porzellanschälchen (von ca. 6 cm Durchm.) zur Trockne, übergießt den Rückstand mit etwa 3 cc roter rauchender Salpetersäure, verdampft bei gelinder Wärme und wiederholt nötigenfalls das Abdampfen mit rauchender Salpetersäure, bis der Rückstand im feuchten Zustand gelb erscheint. Der noch feuchte Rückstand wird mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und mit 2 g eines Gemisches von 3 Teilen reinster Soda und 1 Teil reinstem Natriumsalpeter versetzt, getrocknet, dann bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Die Schmelze wird mit warmem Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und mit so viel Salpetersäure versetzt, daß die Flüssigkeit auch nach dem Austreiben der Kohlensäure durch Kochen deutlich sauer reagiert. Die etwas eingeengte, klare (wenn nötig filtrierte) ganz erkaltete Flüssigkeit wird mit einem gleichen Volumen Molybdänlösung (vergl. unter Lösungen Nr. 9 am Schluß) versetzt und 3 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Entsteht eine gelbe Fällung (herrührend von Phosphorsäure durch ungenügendes Auswaschen des Schwefelarsens), so muß filtriert werden. Dies Filtrat oder die mit Molybdänlösung versetzte klar gebliebene Flüssigkeit wird in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich Molybdänsäure auszuscheiden beginnt, was meistens nach 5 Min. langem Erwärmen bei Siedehitze geschieht.

Sodann wird filtriert, der Rückstand auf dem Filter mit verdünnter Molybdänlösung (100 Teile Molybdänlösung, 20 Teile Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. und 80 Teile Wasser) ausgewaschen, in verdünntem Ammoniak (1:2) 2—4 cc Ammoniak von 0,96 spez. Gew. gelöst, das Filtrat mit $^1/_4$ Raumteil Alkohol und einigen cc Magnesiamixtur gefällt, der Niederschlag nach einigem Stehen abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak (1 Teil Ammoniak, 2 Teile Wasser und 1 Teil Alkohol) ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen in pyroarsensaures Magnesium ($Mg_2 As_2 O_7$) übergeführt.

Man bringt zu dem Zweck den trocknen Niederschlag möglichst vollständig in ein Uhrglas, tränkt das Filter eben mit einer Lösung von Ammoniumnitrat, trocknet es und verbrennt es dann vorsichtig in einem Porzellantiegel. Nach dem Erkalten giebt man den Niederschlag auf dem Uhrglase in den Tiegel, erhitzt zunächst bei 130° C. im Luftbade, dann 2 Stunden in einem heißen Sandbade, weiter 1—2 Stunden auf einer durch eine Lampe erhitzten Eisenplatte und zuletzt längere Zeit über der Lampe.

(1 Teil $Mg_2 As_2 O_7$ = 0,4839 Teile Arsen = 0,6387 Teile arsenige Säure.)

H. Fresenius empfiehlt folgendes Verfahren[32]):

10 g Substanz werden in eine $^1/_2$ l fassende, tubulierte Retorte aus Kaliglas gebracht, 100 cc conc. Salzsäure von 1,19 spez. Gew. und dann, wenn sich das Präcipitat größtenteils gelöst hat, 5 cc einer kalt gesättigten Eisenchlorürlösung zugefügt. Der im stumpfen Winkel gebogene Hals der Retorte wird mit einem Kühler verbunden, dessen Kühlrohr luftdicht in eine tubulierte Vorlage von etwa 700—800 cc Inhalt führt. Letztere wird mit 200 cc Wasser beschickt; sie befindet sich in einem mit Wasser ge-

[32]) Tageblatt der 61. Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Köln. 1889. S. 329.

Digitized by Google

füllten Kühlgefäß und ist durch den Tubus noch mit einer etwas Wasser enthaltenden Péligot'schen Röhre verbunden.

Man destilliert, bis nur ein geringer Rückstand in der Retorte verbleibt. Es gelingt so, den gesamten Arsengehalt durch eine Destillation in die Vorlage überzuführen.

In die aus der Vorlage und der Péligot'schen Röhre vereinigten Flüssigkeiten leitet man anfangs unter gelindem Erwärmen, zuletzt in der Kälte Schwefelwasserstoff, läßt etwa 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und abermals mit Alkohol aus und wägt als „Dreifachschwefelarsen".

Es empfiehlt sich, das gewogene Schwefelarsen in Ammon und kohlensaurem Ammon zu lösen. Bleibt dabei ein Rückstand von organischen Stoffen, so kann das Schwefelarsen aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff in reinem Zustande abgeschieden und nochmals gewogen werden.

VII. Superphosphate.

1. Stickstoff.

1—1,5 g Substanz werden, wenn der Stickstoff in Form von Ammoniak oder organischen Stoffen vorhanden ist, nach Kjeldahl S. 150 oder nach Will-Varrentrapp S. 146 verbrannt.

Enthalten die Superphosphate den Stickstoff zum Teil in Form von Salpetersäure, so verfährt man wie bei Peru-Guano S. 174 bzw. nach S. 153 Nr. 3 oder S. 154 Nr. 4.

Ist der Stickstoff ganz in Form von Salpetersäure vorhanden, so werden 50 cc der wässerigen Lösung (von 20 g pro 1 l) auf 100 cc verdünnt und nach der Reduktionsmethode S. 159 weiter behandelt oder indem man 33 g des Chilisuperphosphates pro 1 l anwendet, nach der Schlösing-Wagner'schen Methode S. 157.

2. Wasserlösliche Phosphorsäure.

a. Herstellung der Lösung. *α.* 20 g Substanz werden in einer Reibschale mit Wasser versetzt — mit dem Pistill angerührt d. h. leicht zerdrückt, nicht fein zerrieben, die trübe Flüssigkeit in eine Liter-Flasche abgeschlemmt, der Bodensatz in der Reibschale nochmals oder wenn sehr grobkörnig zum 3. und 4. Male mit Wasser verrührt und zuletzt das Ganze in den Liter-Kolben gespült. Man giebt erst ca. 800 cc Wasser zu oder füllt auch sogleich bis zur Marke auf und läßt 2 Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen. Die auf 1000 cc aufgefüllte Lösung wird durch ein trocknes Filter filtriert und von dem Filtrat ein aliquoter Teil, nämlich 25 cc = 0,5 g Substanz zur Bestimmung der Phosphorsäure verwendet. Dieses ist das bisher übliche vereinbarte Verfahren.

β. Weil aber das Anreiben und Schütteln der Willkür des Einzelnen zu großen Spielraum läßt, so hat K. Müller[33]) vorgeschlagen, die wässerige Lösung der Superphosphate durch maschinenmäßiges Schütteln herzustellen.

[33]) Landw. Versuchsst. 1890. Bd. 37. S. 291.

Digitized by Google

10 g Superphosphat werden in $^1/_2$ Liter-Kolben direkt ohne Anreiben mit 400 cc Wasser versetzt (oder 20 g in einem Literkolben mit 800 cc Wasser), gut verkorkt und nun $^1/_2$ Stunde mit einer Schüttelmaschine geschüttelt. Auch Klumpen und harte Brocken in den Superphosphaten werden auf diese Weise gut verteilt und ausgeschüttelt. Vergleichende Untersuchungen nach dieser und der Anreibe- bzw. Abschlemm-Methode lieferten K. Müller gut übereinstimmende Resultate.

A. Stutzer hat schon durch $^1/_4$ stündiges Schütteln befriedigende Resultate erzielt — jedoch werden zur Zeit noch Versuche angestellt, ob $^1/_4$ oder $^1/_2$ stündiges Ausschütteln stattfinden muß.

Zum Ausschütteln kann der nachstehende Schüttelapparat[34]) von A. Stutzer dienen, welcher auch zum Absieben von Thomasschlacke, von Sämereien bei der Samenkontrolle, zum Schütteln von Milch bei der Bestimmung des Fettgehaltes derselben nach Soxhlet's aräometrischem Verfahren Verwendung findet.

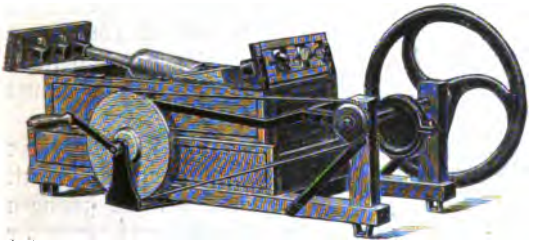


Fig. 21 a. Stutzer's Schüttelapparat.

Fig. 21 b. Wassertriebrad für den Schüttelapparat.

Vorstehende Abbildung soll nur die Art der Einrichtung eines solchen Schüttelapparates wiedergeben. Bei zahlreich auszuführenden Analysen dieser Art wird man Schüttelapparate für 6 und mehr Flaschen einrichten und können dazu ebenso zweckmäßig Apparate verwendet werden, welche nach dem Princip der bei Thomasphosphatmehl (S. 181) abgebildeten, von M. Fleischer empfohlenen oder nach dem Princip der von Fr. Soxhlet für die aräometrische Fettbestimmung empfohlenen Schüttelvorrichtung angefertigt sind.

Die maschinenmäßige Herstellung der wässerigen Lösung von Superphosphaten, das Ausschütteln, hat ohne Zweifel große Vorzüge vor dem althergebrachten Anreiben und Abschlemmen. Denn das Ausschütteln beseitigt den individuellen Einfluß und führt auch schneller zum Ziel.

Jedenfalls ist die Art der Herstellung der wässerigen Lösung von Superphosphaten in erster Linie für das Resultat der Analyse mit maßgebend und in dieser Hinsicht ein einheitliches Verfahren dringend erwünscht.

Wenn man in der obigen Weise anreibt und abschlemmt, genügt auch eine geringere als 2stündige Digestion, nämlich $^1/_2$ bis 1stündige unter öfterem Umschütteln.

Bei den eisen- und thonerdehaltigen Superphosphaten bzw. bei solchen, welche freie Phosphorsäure enthalten, findet man nicht selten um so weniger lösliche

[34]) Derselbe wird von C. Gerhardt-Bonn geliefert.

Digitized by Google

Phosphorsäure, je länger man stehen läßt, ohne Zweifel deshalb, weil sich entsprechend dem längeren Stehen die Umsetzung zwischen Phosphorsäure, Eisen und Thonerde vollzieht.

Aus dem Grunde sollte man die Behandlung der Superphosphate mit Wasser, weil die Wärme die chemischen Umsetzungen zu befördern pflegt, auch nur bei bestimmter, 15—17° C. nicht übersteigender Temperatur vornehmen.

Im übrigen treten die Differenzen fast stets nur bei einer bestimmten Klasse von Superphosphaten, nämlich bei den aus Eisen- und Thonerde- oder Fluor-haltigen Phosphaten dargestellten Superphosphaten auf, während man bei den Superphosphaten aus Knochenkohle, Peru-, Baker-, Méjillones-Guano kaum jemals von Analysen-Differenzen hört.

Ob daher für die ersteren Superphosphate, welche dazu auch noch im natürlichen Zustande innerhalb kurzer Zeit (während des Aufbewahrens und womöglich während der Versendung) Gehaltsveränderungen erfahren können, eine für alle Fälle zuverlässige Methode geschaffen werden kann, bleibt abzuwarten.

b. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure. Zweimal je 25 cc der obigen Lösung = 0,5 g Substanz werden mit 25 cc Wasser verdünnt, mit 10 cc Ammoniumacetatlösung versetzt und falls keine oder nur eine spurenweise weißliche Trübung entsteht, genau nach S. 160 B mit Uranlösung titriert. Bei Superphosphaten mit mehr als 20% löslicher Phosphorsäure verdünnt man 25 cc mit Wasser zu 100 cc und nimmt hiervon je 50 cc zur Titration.

Entsteht durch Zusatz von Ammonacetat eine deutliche Trübung oder liegen genau zu untersuchende Superphosphate von unbestimmtem Gehalt vor, so führt man die Bestimmung der Phosphorsäure bei der geringen Zuverlässigkeit der Uranmethode stets gewichtsanalytisch aus, entweder nach der Citratmethode S. 163 b oder nach der Molybdänmethode S. 161 a. Man verwendet für den Zweck bei 20- und mehr procentigen Superphosphaten 25 cc = 0,5 g, und bei geringprocentigen 50 cc = 1 g Substanz.

Hierbei ist noch folgendes zu bemerken: Die sog. Doppeltsuperphosphate enthalten neben freier Phosphorsäure zuweilen größere Mengen sog. Pyrophosphate, welche sich der Fällung bzw. der Umsetzung entziehen können. Um dieses zu vermeiden, erhitzt M. Märcker — in den Fabriken geschieht dieses auch — 25 cc der Lösung = 0,5 g Substanz nach vorherigem Verdünnen mit 50—75 cc Wasser 1 Stunde lang mit 10 cc rauchender Salpetersäure auf dem Sandbade, übersättigt alsdann mit Ammoniak, säuert wieder mit einigen Tropfen Salpetersäure schwach an, fügt 50 cc seiner obigen Citratlösung (S. 164 a) und 25 cc Magnesiamixtur hinzu und rührt $^1/_2$ Stunde aus.

Man kann die salpetersaure Lösung auch mit 20 cc Citronensäure versetzen, mit Ammoniak neutralisieren und dann mit Magnesiamixtur fällen (S. 164 a).

Wagner und Stutzer erhitzen mit 10 cc Salpetersäure 15 Minuten lang im Wasserbade oder 5 Minuten auf freier Flamme in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase und fällen die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Lösungen von Knochen-Superphosphaten zeigen nach Zusatz der Citratlösung zuweilen ein mehr oder weniger starkes Opalisieren; man braucht aber nach M. Märcker hierauf keine Rücksicht zu nehmen, weil

Digitized by Google

die die Trübung veranlassenden Substanzen selbst durch die besten Asbestfilter hindurchgehen.

3. Citratlösliche Phosphorsäure.

Dieselbe wird wie S. 165 beschrieben bestimmt.

4. Gesamtphosphorsäure.

5 g Substanz werden wie bei Mineralphosphaten S. 181 mit Königswasser oder dem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ausgekocht und die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt.

Bei Bestimmung der Gesamtphosphorsäure darf die organische Substanz nie durch Veraschen zerstört werden, weil sich dadurch aus dem einfach phosphorsauren Calcium teilweise pyrophosphorsaures Calcium bildet, das unter Umständen nicht oder nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist.

VIII. Salpeter.

a. Chilisalpeter. (Natronsalpeter.)

1. Stickstoff.

Man löst 10 g Substanz in einem Liter Wasser und verfährt mit 50 cc dieser Lösung nach der Reduktionsmethode S. 159, oder man löst 33 g Salpeter in 1 l Wasser und bestimmt in 10 cc den Stickstoff nach Schlösing-Wagner S. 157. Die Jodlbaur'sche Methode S. 153 Nr. 3 ist in der bisherigen Ausarbeitung weniger empfehlenswert; viel sicherere Resultate liefert die Methode von Foerster S. 154 Nr. 4.

Die Methode des Stickstoffs aus dem Glühverlust zu bestimmen, ist S. 156 beschrieben.

2. Feuchtigkeit.

Von dem zerriebenen, gut durcheinander gemischten Salpeter werden 5—10 g in einem geräumigen Platintiegel über einer ganz kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, so daß der Salpeter eben schmilzt. Man läßt im Exsiccator erkalten und wägt. Das Erwärmen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

3. Sand und organische Stoffe.

20 g des zerriebenen Salzes werden in heißem Wasser gelöst, die Lösung durch ein vorher bei 110° C. getrocknetes und gewogenes Filter in eine Literflasche filtriert, mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen, das Filter mit dem Rückstand wieder bei 110° C. getrocknet und gewogen, schließlich verbrannt und wieder gewogen.

Die erste Wägung giebt Sand + organische Substanz, die zweite Wägung, abzüglich der Filterasche, den Sandgehalt allein an.

Das Filtrat wird auf 1000 cc gebracht.

4. Schwefelsäure.

200 cc des Filtrates werden mit Salpetersäure angesäuert und mit Bariumnitrat gefällt. Man läßt längere Zeit — bis 12 Stunden —

Digitized by Google

in der Wärme stehen, weil sich der Niederschlag von Bariumsulfat nur langsam bildet.

5. Chlor.

50—100 cc des obigen Filtrates werden mit Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silber in der Kochhitze gefällt und so lange im Kochen erhalten, bis sich das Chlorsilber fest zusammengeballt hat, sodann rasch filtriert, ausgewaschen, im Porzellantiegel unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln geglüht und das Chlorsilber gewogen; auch kann das Chlor in der neutralen Lösung durch eingestellte $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung, unter Anwendung von neutralem, chromsaurem Kalium als Indikator, titriert werden.

6. Kalk und Magnesia.

In 500 cc obiger Lösung wird der Kalk wie üblich durch oxalsaures Ammon, die Magnesia durch phosphorsaures Natrium gefällt.

7. Natron.

Das Natron ergiebt sich entweder durch Rechnung oder auf die Weise, daß man 100 cc obiger Lösung mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eindampft, den Rückstand glüht, alsdann ein wenig trocknes kohlensaures Ammon in den Tiegel wirft, im bedeckten Tiegel nochmals glüht und diese Operation mehrmals wiederholt, bis das Gewicht des geglühten Rückstandes constant bleibt. Aus dem nach Abzug des schwefelsauren Calciums und Magnesiums verbleibenden schwefelsauren Natrium wird durch Multiplikation mit 0,437 die Menge des Natrons berechnet.

Über die etwaige Gegenwart einer größeren oder geringeren Menge von Kali im Chilisalpeter erhält man annähernd Aufschluß, wenn man obigen Rückstand der schwefelsauren Salze in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure auflöst und in der Lösung mit Chlorbarium die Schwefelsäure genau bestimmt. Es wird von der Gesamtmenge der schwefelsauren Salze zunächst das vorhandene schwefelsaure Calcium und Magnesium abgezogen und dann das schwefelsaure Kalium und Natrium nach folgender Formel berechnet:

$$N = \frac{S - (A \times 0{,}45919)}{0{,}10419};\quad K = A - N.$$

A bedeutet die Gesamtmenge der schwefelsauren Alkalien, S die an Alkalien gebundene Schwefelsäure, N die Menge des schwefelsauren Natriums und K die des schwefelsauren Kaliums.

b. Kalisalpeter.

Stickstoff, Feuchtigkeit, Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und Sand werden wie bei Chilisalpeter bestimmt.

Kali. 10 g Salpeter werden in 1 l Wasser gelöst und 25 cc davon zur Bestimmung des Kalis nach S. 165 verwendet, wobei zur Zerstörung der Salpetersäure wiederholt vorsichtig mit Oxalsäure zur Trockne verdampft und abgeglüht werden muß.

Oder man führt das salpetersaure Kalium durch wiederholtes Abdampfen der 25 cc-Lösung mit Salzsäure in Chlorkalium über, fällt Schwefelsäure durch Chlorbarium aus, versetzt mit Ammon und kohlensaurem Ammon 2c.

Digitized by Google

S. 165. Ist gleichzeitig das Natron zu bestimmen, so wird die Gesamtsumme der Chloralkalien vorher gewogen, diese mit Platinchlorid eingedunstet und Kali und Natron wie üblich bestimmt und berechnet, S. 166.

Man kann sich zu dem Zweck auch des vorstehenden indirekten Verfahrens bei Natronsalpeter bedienen.

Oder wenn man einen schwefelsäurefreien Kalisalpeter hat und wenn darin nur sehr geringe Mengen Natron vorhanden sind, so verfährt man in der Weise, daß man eine bestimmte Menge Salpeter in einer gleichen Menge Wasser löst (also z. B. 20 oder 50 g Salpeter in 20 bzw. 50 cc Wasser), 1,5 g Chlorkalium — behufs Zersetzung des salpetersauren Natriums — zusetzt und die Lösung nach tüchtigem Umrühren in 500 cc reinen Alkohol von 96 Vol. % gießt. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird unter Zuhülfenahme der Saugpumpe filtriert, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen, das Filtrat durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, wieder in Alkohol gegossen, filtriert 2c. und die Fällung mit Alkohol zum 3. Male wiederholt.

Man erhält auf diese Weise eine fast kalifreie Lösung von salpetersaurem Calcium, Magnesium und Natrium; man verdampft die Lösung wiederholt mit Salzsäure zur Trockne, fällt Kalk mit oxalsaurem Ammon, filtriert, verdampft zur Trockne, glüht die Ammonsalze ab, verdampft nochmals mit Oxalsäure, glüht, zieht mit Wasser aus und verdampft das Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure mit Platinchlorid wie üblich ein. Das weingeistige Filtrat von Kaliumplatinchlorid wird zur Trockne verdampft und samt dem überschüssigen Platinchlorid im Wasserstoffstrome erhitzt. Man zieht das Chlornatrium mit Wasser aus, verdampft die Lösung in einer gewogenen Platinschale zur Trockne und berechnet aus dem gewogenen Rückstande durch Multiplikation mit 0,53 das Natron. Der Rückstand ist indes noch stets auf Kalk und Magnesia zu prüfen.

Die direkte Wägung des Chlornatriums durch Zersetzung des Natriumplatinchlorids liefert in diesem Falle genauere Resultate als die indirekte Bestimmung aus der Differenz der Chloralkalien und der dem Kaliumplatinchlorid entsprechenden Menge Chlorkalium.

IX. Ammoniaksalz; schwefelsaures Ammon.

1. Stickstoff.

10 g werden in 1 l Wasser gelöst, davon 100 cc in einen 500—600 cc Kolben gebracht, mit 50 cc Wasser verdünnt, mit etwa 5—7 g Kalihydrat und einigen Körnchen Zink versetzt und das Ammoniak abdestilliert. Dieses ist erreicht, wenn von den 150 cc ca. 100 cc abdestilliert sind. Bei Anwendung von 100 cc der Lösung = 1 g Substanz müssen 20 cc Normalschwefelsäure vorgelegt werden.

2. Feuchtigkeit.

5—10 g Substanz werden im Trockenschrank bei 105°—110° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Digitized by Google

3. Qualitative Prüfung auf Rhodanverbindungen.

Eine wässerige Lösung des Salzes wird mit einigen Tropfen Salzsäure und darauf mit Eisenchlorid versetzt. Bei Gegenwart von Rhodanverbindungen entsteht blutrote Färbung.

X. Superphosphatgyps, Phosphatgyps und Gyps.

Diese drei Düngemittel dienen als Einstreu in die Viehställe.

Superphosphatgyps ist ein mit Schwefelsäure aufgeschlossenes, viel Calciumcarbonat enthaltendes Phosphat; er enthält neben viel Gyps einige Proc. (5—7%) lösliche Phosphorsäure.

Unter Phosphatgyps versteht man die ausgewaschenen Rückstände von der Doppelt-Superphosphat-Fabrikation; er enthält neben Gyps einige Proc. (2—4%) unlösliche Phosphorsäure.

Der Einstreugyps dagegen wird durch einfaches Zerkleinern des in der Natur vorkommenden Gypses gewonnen und besteht durchweg aus reinem Calciumsulfat + Krystallwasser. Mitunter sind Sand oder kohlensaure Erden beigemengt.

1. Lösliche Phosphorsäure.

Wie bei Superphosphat S. 186.

2. Unlösliche Phosphorsäure.

Gesamtphosphorsäure ebenso wie bei Superphosphat S. 189. Differenz zwischen Gesamt- und löslicher Phosphorsäure giebt die unlösliche.

3. Schwefelsäure, Kalk und Magnesia.

5 g Substanz werden mit verdünnter Salzsäure gekocht, in einen Literkolben filtriert, mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser bis zu 1 l ausgewaschen, in 100 cc des genau bis zur Marke aufgefüllten und durchgemischten Filtrats die Schwefelsäure und in 50 cc Kalk und Magnesia bestimmt.

Enthält die Lösung wie bei dem Phosphatgyps gleichzeitig Eisenoxyd und Thonerde, so werden diese nach Abstumpfen der Salzsäure wie bei Boden S. 26 erst mit essigsaurem Natrium abgeschieden, in der essigsauren Lösung der Kalk durch oxalsaures Ammon und im Filtrat hiervon die Magnesia durch phosphorsaures Natrium gefällt.

Bei Einstreugyps kann man auch 1—2 g der fein gepulverten Substanz durch anhaltendes Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium — kohlensaures Natrium ist nicht so zweckmäßig — zerlegen oder noch zweckmäßiger mit 4—5 Tln. kohlensauren Natriumkaliums im Platintiegel zusammenschmelzen und die Schmelze, indem man Tiegel mit Inhalt in ein Becherglas oder in eine Porzellanschale bringt, lösen. Die Flüssigkeit wird einige Zeit bis zur vollständigen Auflösung der schwefelsauren und kohlensauren Alkalien gekocht, heiß filtriert, der Rückstand mit Ammon- und kohlensaurem Ammon-haltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen (etwa 200 cc) gebracht und in 50 oder 100 cc die Schwefelsäure

Digitized by Google

bestimmt, indem man die Lösung unter Bedecken des Becherglases mit Salzsäure ansäuert und mit Chlorbarium versetzt. Den Filterrückstand von der Schmelzelösung kann man, wenn er nur aus kohlensaurem Calcium besteht, direkt anhaltend glühen und als Kalk wägen. Ist auch auf Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia Rücksicht zu nehmen, so löst man unter Bedecken des Trichters den Niederschlag vom Filter mit salzsäurehaltigem Wasser, oxydiert, versetzt mit Ammoniak, fällt im Filtrat, wie üblich, erst den Kalk und dann die Magnesia.

4. Sand und Unlösliches.

Der Filterrückstand von der Auflösung von 5 g in salzsäurehaltigem Wasser wird nach dem Trocknen geglüht und als Sand + Unlösliches gewogen.

5. Feuchtigkeit.

Superphosphatgyps wird (etwa 5 g) anhaltend bei 105—110° C. getrocknet; von Gyps oder Phosphatgyps dagegen werden 2—3 g in einem Porzellan- oder Platintiegel einige Zeit bis zum schwachen Glühen erhitzt.

XI. Kalisalze (Kochsalz und Viehsalz).

1. Feuchtigkeit.

4—5 g werden in einem dicht bedeckten Platintiegel zuerst mit kleiner, hin und her bewegter Flamme sehr vorsichtig, sodann nach dem Aufhören des Knisterns mit größerer Flamme bis zur Gewichtsconstanz so erhitzt, daß der Tiegel im unteren Drittel zur schwachen Rotglut gelangt. Man erhitzt zwischen den einzelnen Wägungen je 10—15 Minuten.

Falls organische Stoffe z. B. wie bei dem mit Wermutkraut denaturierten Viehsalz vorhanden sein sollten, so bestimmt man den Feuchtigkeitsgehalt durch anhaltendes Trocknen bei 140°—150° C. bis zur Gewichtsconstanz.

2. Alkalien (Kali und Natron).

5 g werden in verdünnter Salzsäure gelöst, mit destilliertem Wasser zu 500 cc aufgefüllt und in 50 cc zuerst die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt und weiter wie bei Kalibestimmung (S. 165) mit Ammoniak, kohlensaurem Ammon, Oxalsäure ꝛc. behandelt. Nachdem zum zweiten Mal mit Oxalsäure geglüht, in heißem Wasser aufgenommen und filtriert worden ist, wird das Filtrat gekocht, falls eine Trübung entsteht, nochmals filtrirt, dann mit Salzsäure schwach angesäuert und in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Sodann trocknet man noch 1 Stunde bei 110° C. oder glüht schwach und wägt; man erhält so Chlorkalium + Chlornatrium.

Der gewogene Rückstand wird mit destilliertem Wasser aufgenommen, die Lösung, falls sie trübe erscheinen sollte, filtriert, mit einem Tropfen Salzsäure und einer genügenden[35]) Menge Platinchloridlösung versetzt und in einem Becherglase zur Trockne verdampft. Man verfährt dann weiter wie S. 165—166 angegeben, bestimmt das Kaliumplatinchlorid, berechnet daraus Chlorkalium, zieht dies vom Gewichte der Gesamtchloralkalien ab und erfährt aus der Differenz die Menge des Chlornatriums.

[35]) 10 cc einer 10%igen Platinchloridlösung genügen für 0,3—0,4 g Chloralkalien.

Digitized by Google

Bei Kainit und Chlorkaliumsalzen, welche neben Chloriden nur wenig schwefelsaure Salze enthalten, kann man das Kali in abgekürzter Weise auch so bestimmen, daß man 25 oder 50 cc obiger Lösung genau d. h. mit nur wenig überschüssigem Chlorbarium in der Kochhitze ausfällt, filtriert und das Filtrat incl. Waschwasser direkt mit hinreichendem Platinchlorid versetzt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit 2—3 Tropfen Wasser anfeuchtet, mit Alkohol — nicht Äther-Alkohol — aufnimmt, filtriert und mit Alkohol auswäscht. Auf diese Weise werden Barium-, Calcium- und Magnesiumplatinchlorid, weil löslich in Alkohol, ebenso wie Natriumplatinchlorid gelöst.

Bei vorhandener ammoniakfreier Luft kann man zur Beschleunigung das Eindampfen mit Platinchlorid statt in einem Becherglase auch in einer Porzellanschale vornehmen.

3. Schwefelsäure.

Dieselbe wird in 50 cc obiger Lösung durch Fällen mit Chlorbarium bestimmt.

4. Chlor.

Zu dieser Bestimmung bereitet man sich eine wässerige Lösung etwa 10 g zu 1000 cc und bestimmt in einem aliquoten Teil das Chlor durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung unter Zusatz von einigen Tropfen einer 10 %igen Lösung von neutralem chromsaurem Kalium als Indikator.

5. Der in Säure unlösliche Rückstand.

(Thon, Sand, etwaiges Wermutpulver bei Viehsalz).

Zu dessen Bestimmung werden 50 g in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, vom Unlöslichen durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, der Rückstand samt Filter bei 105° C. getrocknet und gewogen, evt. weiter eingeäschert und wieder gewogen, um die unlöslichen Mineralstoffe (Sand 2c.) zu finden.

6. Kalk und Magnesia.

10 g oder je nach dem Gehalt eine kleinere oder größere Menge werden in verdünnter Salzsäure gelöst, ammoniakalisch gemacht, filtriert, sodann der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt, im Gebläse geglüht und das Kalkoxyd gewogen.

Im Filtrat wird mit phosphorsaurem Natrium die Magnesia gefällt, ein Drittel des Flüssigkeitsvolumens 10%iges Ammoniak zugesetzt, nach 12 Stunden filtriert, im Gebläse geglüht und als pyrophosphorsaures Magnesium gewogen.

XII. Düngergemische.

(Ammoniak-Superphosphate, Salpeter-Superphosphate, Kali-Superphosphate, Kali-Ammoniak-Superphosphate.)

1. Stickstoff.

Gesamtstickstoff bestimmt man bei Gegenwart von Nitraten wie bei dem rohen Peru-Guano S. 174 entweder nach der Natronkalkmethode mit einer der dort angegebenen Modifikationen oder nach Kjeldahl mit der

Digitized by Google

Jodlbaur'schen bzw. Foerster'schen Modifikation S. 153 Nr. 3 oder S. 154 Nr. 4. Liegen reine Ammoniak-Salpeter-Mischungen vor, so kann man erst das Ammoniak nach S. 154 und die Salpetersäure nach Schlösing-Wagner S. 157 bestimmen.

Nach der Reduktions-Methode kann man, wenn nicht Ammoniak- und Salpeter-Stickstoff getrennt bestimmt werden sollen, die beiden Bestimmungen vereinigen, indem man zu 50 cc der Lösung = 1 g, 18—20 g Kalihydrat, rasch Alkohol und Zink-Eisenstaub wie bei Bestimmung der Salpetersäure S. 159 zusetzt, mit der Vorlage verbindet, 3—4 Stunden stehen läßt und dann destilliert. Man erhält auf diese Weise Ammoniak- + Salpeter-Stickstoff.

Ist der Stickstoff in Form von Ammoniak, Salpetersäure und organischen Verbindungen vorhanden und sollen alle 3 Formen getrennt bestimmt werden, so verfährt man wie folgt:

2—3 g Substanz (je nach Gehalt) werden mit etwa 25 cc Wasser angerührt, auf ein Filter (von schwedischem Filtrierpapier) gespült, in einen Kolben von 200 cc ausgewaschen und der hinreichend ausgewaschene Rückstand direkt incl. Filter nach Kjeldahl verbrannt; er ergiebt unlöslichen organischen Stickstoff. Das Filtrat wird auf 200 cc aufgefüllt, die Hälfte davon (= 100 cc) in einem 500—600 cc-Kolben nach Verdünnen mit 50 cc Wasser mit ca. 20 g Kalihydrat und einigen Körnchen übermangansaurem Kalium versetzt, der Kolben wie nach Fig. 18 S. 159 rasch mit einer, titrierte Schwefelsäure enthaltenden Vorlage verbunden und nach Lösen des Kalihydrats erhitzt, bis etwa 100 cc abdestilliert sind. Man titriert die vorgelegte Schwefelsäure und erfährt so Ammoniak- (+ etwa in geringer Menge vorhandenen gelösten organischen) Stickstoff.

Der Kolbeninhalt, welcher von hinreichend zugesetztem Kaliumpermanganat noch grünlich gefärbt sein muß, wird erkalten gelassen, mit 50 cc Wasser verdünnt, dann mit 75 cc Alkohol und je 8—10 g Zink-Eisenstaub versetzt, wieder mit einer neu beschickten, titrierte Schwefelsäure enthaltenden Vorlage verbunden, 3—4 Stunden stehen gelassen und wie bei Salpeter-Bestimmungen destilliert. Durch Titration der vorgelegten Schwefelsäure erfährt man den Salpetersäure-Stickstoff.

2. Phosphorsäure.

Die lösliche-, citratlösliche- und Gesamtphosphorsäure wird wie in den Superphosphaten S. 186 bestimmt.

3. Kali.

20 g Substanz werden in einer Porzellanschale mit etwa 200 cc Wasser zum Sieden erhitzt, dann absitzen gelassen, in einen Literkolben abgegossen und der Rückstand nochmals mit 200 cc Wasser gekocht. Man spült alsdann das Ganze in den Literkolben, läßt erkalten, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um und filtriert durch ein trocknes Filter. Von dem Filtrate verwendet man 50—100 cc zur Bestimmung des Kali nach S. 165.

4. Feuchtigkeit.

5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 105—110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Digitized by Google

Berechnung des Mindergeldwertes der Düngemittel bei Mindergehalt.

Die Berechnung des Mindergeldwertes der Düngemittel bei Mindergehalt richtet sich in erster Linie nach den getroffenen Vereinbarungen. Hierbei sind mehrere Fälle zu berücksichtigen.

1. Fall. Am richtigsten wäre, für die zu liefernden einzelnen Düngerbestandteile (Stickstoff, lösliche Phosphorsäure, Kali ꝛc.) einen festen Preis pro 1 kg zu vereinbaren und die Düngemittel nach dem wirklich gelieferten und jedesmal ermittelten Gehalt zu bezahlen, indem man letzteren einfach mit dem vereinbarten Grundpreis multipliciert. So wird es auch schon vielfach bei Massenlieferungen an größere Verbände gehandhabt. Man bestellt Düngemittel von annähernd z. B. 7% Stickstoff und 9% löslicher Phosphorsäure mit einem Grundpreis von z. B. 1,40 M. pro 1 kg Stickstoff und 0,60 M. pro 1 kg lösliche d. h. wasserlösliche Phosphorsäure, ermittelt jedes Mal nach einer guten Durchschnittsprobe den Gehalt, multipliciert letzteren mit den vereinbarten Preisen und bezahlt darnach. Sind in vorstehendem Falle z. B. 6,72% Stickstoff und 9,43% lösliche Phosphorsäure gefunden, so werden bezahlt:

für Stickstoff	6,72 × 1,40 =	9,41 M.
„ lösliche Phosphorsäure	9,43 × 0,60 =	5,66 „
	Summa	15,07 M.

also 15,07 M. pro 1 Doppelt-Ctn. = 100 kg.

Dieses an sich rationellste Verfahren läßt sich aber überall nicht durchführen, weil der Düngerhandel noch vielfach zersplittert ist, indem er von Zwischenhändlern betrieben wird.

2. Fall. Hier gelten andere Regeln. In diesen Fällen wird meistens ein fester Minimalgehalt garantiert und eine gewisse Latitüde z. B. 3% (d. h. in Procenten der Bestandteile) ausbedungen d. h. es dürfen bei garantiertem 10% Stickstoff oder löslicher Phosphorsäure 0,3% oder pro je 1% = 0,03% fehlen, ohne daß eine Rückvergütung einzutreten braucht; wenn also statt 10% nur 9,7% gefunden werden, so liegt die Differenz innerhalb der zulässigen Latitüdegrenze.

Fehlen aber 0,5%, sind also statt 10% nur 9,5% ꝛc. geliefert, so muß, wie es in den meisten Kontrollverträgen heißt, eine Rückvergütung für den ganzen Mindergehalt eintreten.

Dabei gilt meistens wieder als Regel, daß der Mindergehalt des einen Bestandteiles bis zu der Höhe von 1% durch den Mehrgehalt eines anderen Bestandteiles ausgeglichen werden kann.

Wenn z. B. 7% Stickstoff und 9% lösliche Phosphorsäure bei einer Latitüde von 3% und einer Ausgleichsnorm von 1% für jeden Bestandteil garantiert, aber nur 6,61% Stickstoff und 9,45% lösliche Phosphorsäure geliefert sind, so wird der fehlende Gehalt von 0,39% Stickstoff zum Teil durch den Mehrgehalt von 0,45% löslicher Phosphorsäure ausgeglichen und gegengerechnet.

Bei der Berechnung kommt es weiter darauf an, welche Preise für die einzelnen Düngebestandteile vereinbart sind. Ist der Preis pro 1 kg Stickstoff zu 1,40 M., der pro 1 kg lösliche Phosphorsäure zu 0,60 M. vereinbart, so beträgt der Geldwert:

Für Minus an Stickstoff	0,39 × 1,40 = — 0,55 M.
Für Plus an löslicher Phosphorsäure	0,45 × 0,60 = + 0,27 „
	— 0,28 M.

d. h. es sind pro je 100 kg Dünger 28 Pfge. zurückzuvergüten bzw. am Preise nachzulassen.

3. Fall. In anderen Fällen wird aber bei einer festen allgemeinen Gehaltsgarantie kein fester Preis für die einzelnen wertbestimmenden Bestandteile, sondern ein Gesamtpreis für den Dünger vereinbart und hier muß man die Minderwertsberechnung in anderer Weise vornehmen.

Digitized by Google

a) Handelt es sich um ein Düngemittel mit nur einem einzigen wertbestimmenden Bestandteil, so ist die Berechnung einfach. Angenommen, es besteht folgende Beziehung zwischen Garantie, Befund und Preis:

	Garantie %	Befund %	Preis pro 100 kg Mark
1. Superphosphat . .	18	17,26	10,60
2. Chilisalpeter . . .	15,5	15,05	17,50
3. Kainit	12,4	11,75	2,05

so kostet nach der Garantie und dem vereinbarten Preise je 1 kg:

Lösliche Phosphorsäure	Stickstoff	Kali
$\frac{10,60}{18} = 0,59$ M.	$\frac{17,50}{15,50} = 1,13$ M.	$\frac{2,05}{12,4} = 0,165$ M.

also sind nach dem wirklichen Gehalt der gelieferten Ware wert:

1. Superphosphat	$17,26 \times 0,59$	$= 10,18$ M.
2. Chilisalpeter	$15,05 \times 1,13$	$= 17,00$ „
3. Kainit	$11,75 \times 0,165$	$= 1,94$ „

Hierbei pflegt in den Superphosphaten die wasserunlösliche Phosphorsäure nicht berücksichtigt zu werden; falls dieselben citratlösliche Phosphorsäure enthalten und letztere als wertbestimmend mit angesehen wird, bedarf es hierüber einer vorherigen Vereinbarung.

Im Kainit und den Kalisalzen wird nur das Kali als wertbestimmend angesehen.

b) Weniger einfach ist die Berechnung, wenn ein Düngergemisch mit mehreren wertbestimmenden Bestandteilen vorliegt und ebenfalls nur ein Pauschpreis vereinbart ist. In diesem Falle muß man für einen oder zwei der Wertbestandteile nach den zeitlichen Preisen den Geldwert berechnen, diesen vom Gesamtpreis abziehen und den Rest auf den noch vorhandenen Wertbestandteil verteilen.

Angenommen, es lautet Garantie, Befund und Preis:

α) Für Salpeter-Superphosphat.

	Preis pro 100 kg 15,50 Mark. Garantie	Befund
Stickstoff	7 %	6,58 %
Lösliche Phosphorsäure	9 „	9,25 „

β) Für Kali-Ammoniak-Superphosphat.

	Preis pro 100 kg 13,25 Mark. Garantie	Befund
Stickstoff	5 %	5,11 %
Lösliche Phosphorsäure	10 „	9,05 „
Kali	3 „	2,71 „

Der zeitliche und örtliche Handelspreis für lösliche Phosphorsäure bzw. Kali kann leicht nach den Preisen und Gehalten der unvermischten Superphosphate bzw. Kalisalze ermittelt werden; wenn hiernach 1 kg wasserlösliche Phosphorsäure 0,59 M., 1 kg Kali 0,17 M. kostet, so sind

α) für das Salpeter-Superphosphat 9 % lösliche Ph. $= 9 \times 0,59 = 5,31$ M. wert; diese von den 15,50 M. Pauschpreis abgezogen, bleibt $15,50 - 5,31 = 10,19$ M. pro 7 % Stickstoff, also pro 1 % $= \frac{10,19}{7} = 1,45$ M.; darnach berechnet sich der Geldwert der gelieferten Ware nach dem wirklichen Befunde zu:

für Stickstoff	$6,58 \times 1,45 = 9,54$
„ lösliche Phosphorsäure . .	$9,25 \times 0,59 = 5,46$
im ganzen . .	15,00

also sind statt 15,50 M. nur 15,00 M. pro 100 kg zu zahlen.

Digitized by Google

β) Für das Kali-Ammoniak-Superphosphat stellt sich die Berechnung wie folgt: 10% lösliche Phosphorsäure sind wert $10 \times 0{,}59 = 5{,}90$ M., 3% Kali $= 3 \times 0{,}17 = 0{,}51$ M. Die Summe $5{,}90 + 0{,}51 = 6{,}41$ M. von 13,25 M. Gesamtpreis abgezogen, $13{,}25 - 6{,}41 = 6{,}84$ M. ist Restwert für 5% Stickstoff; also kostet 1 kg des letzteren 1,37 M.

Hieraus ergiebt sich der Geldwert der gelieferten Ware nach dem Befunde

für Stickstoff	$5{,}11 \times 1{,}37 = 7{,}00$ M.	
„ lösliche Phosphorsäure .	$9{,}05 \times 0{,}59 = 5{,}34$	„
„ Kali	$2{,}71 \times 0{,}17 = 0{,}46$	„
im ganzen . .	12,80 M.	

d. h. statt 13,25 M. sind nur 12,80 M. pro 100 kg zu zahlen.

4. Knochenmehl. Das Knochenmehl setzt sich aus mit Leimsubstanz durchwachsenem Kalkphosphat zusammen. Hier giebt es für den Stickstoff und die Phosphorsäure im isolierten Zustande keine Einzelpreise.

Man muß daher bei einem Mindergehalt entweder von dem Preis des Stickstoffs in einem ähnlichen Düngemittel z. B. Hornmehl, worin ebenfalls nur der Stickstoff als wertbestimmend angesehen wird, ausgehen, oder man legt für die Phosphorsäure einen hypothetischen Wert, der zwischen dem der unlöslichen und wasserlöslichen Phosphorsäure liegt, zu Grunde, berechnet hiernach den Geldwert dieses Bestandteiles und verrechnet den Rest auf den anderen Bestandteil.

Angenommen ein Knochenmehl mit einer Garantie von: 4,50 Stickstoff und 20,0% Phosphorsäure ist zu 14,50 M. pro 100 kg verkauft; die Analyse der gelieferten Ware aber hat 3,96% Stickstoff und 20,98% Phosphorsäure ergeben.

Wenn Hornmehlstickstoff zur Zeit etwa 1,25 M. pro 1 kg kostet, so sind die garantierten $4{,}50\% = 1{,}25 \times 4{,}50 = 5{,}63$ M. wert; es bleiben also 14,50 minus $5{,}63 = 8{,}87$ M. für 20% Phosphorsäure oder für $1\% = \frac{8{,}87}{20} = 0{,}44$ M.

Die gelieferte Ware ist hiernach wert

für Stickstoff	$3{,}96 \times 1{,}25 = 4{,}95$ M.	
„ Phosphorsäure	$20{,}98 \times 0{,}44 = 9{,}23$	„
im ganzen . .	14,18 M.	

Oder man nimmt für Phosphorsäure den hypothetischen Wert z. B. 0,42 M. pro 1 kg an und berechnet nach der Garantie und dem Preise den Wert des Stickstoffs.

Auf diese Weise sind 20 kg Phosphorsäure 8,40 M. wert; diese von 14,50 M. abgezogen, also $14{,}50 - 8{,}40 = 6{,}10$ bleibt 6,10 M. für 4,5% Stickstoff, also sind für 1 kg Stickstoff $= \frac{6{,}10}{4{,}5} = 1{,}35$ M. zu berechnen.

Die gelieferte Ware hat demnach Geldwert:

für Stickstoff	$3{,}96 \times 1{,}35 = 5{,}34$ M.	
„ Phosphorsäure	$20{,}98 \times 0{,}42 = 8{,}81$	„
Summe	14,15 M.	

d. h. statt 14,50 M. sind nur 14,15 M. pro 100 kg zu zahlen.

Bei Knochenmehl empfiehlt sich unbedingt zu fordern, daß der fehlende Stickstoff nur bis zu 0,5% durch ein Mehr an Phosphorsäure ausgeglichen werden kann; denn bei den entleimten Knochenmehlen nimmt die Phosphorsäure in dem Maße zu, als der Stickstoff abnimmt. Diese können aber nicht mehr als gleichwertig mit dem nicht entleimten Normalknochenmehl angesehen werden, weil die Wirkung des Knochenmehles überhaupt zweifellos um so besser und rascher ist, je mehr Leim auf das mit demselben durchwachsene Kalkphosphat entfällt;

Digitized by Google

denn die Lösung des letzteren wird durch die Fäulnis des Leimes bewirkt und je größer dieser, desto stärker die Fäulnis[36]).

5. Thomasphosphatmehl. Für das Thomasphosphatmehl ist ebenso wie für das Knochenmehl bei einem Mindergehalt eine besondere Berechnungsweise erforderlich. Denn hier entscheidet nicht allein der Gehalt an Phosphorsäure, sondern auch der an Feinmehl; denn die Phosphorsäure des Grobmehles des Thomasphosphatmehles besitzt nach verschiedenen angestellten Versuchen nur $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ der düngenden Wirkung der Feinmehl-Phosphorsäure.

Am einfachsten ist es, wenn überhaupt nur die Feinmehl-Phosphorsäure bei der Berechnung berücksichtigt wird. Zur Zeit werden allgemein 75% Feinmehl als Minimum und z. B. 17% Phosphorsäure, also $\frac{75 \times 17}{100} = 12{,}75\%$ Feinmehl-Phosphorsäure garantiert; kosten 100 kg eines solchen Thomasmehles 3,80 M., so kostet 1 kg Feinmehl-Phosphorsäure $\frac{3{,}80}{12{,}75} = 0{,}298$ M. oder 29,8 Pfge.

Sind nun geliefert:

	Phosphorsäure	Feinmehl	Feinmehl = Phosphorsäure
a)	17,12 %	66,50 %	11,38 %
b)	15,11 „	80,15 „	12,11 „

so wird also pro 100 kg statt 3,80 M. bezahlt:

Fall a. $11{,}38 \times 0{,}298 = 3{,}39$ M., Fall b. $12{,}11 \times 0{,}298 = 3{,}61$ M.

Auf diese Weise kommt das Fehlende an dem einen Bestandteile und das Mehr an dem anderen gleichzeitig zur Geltung und zwar für Verkäufer und Käufer in gleich rationeller Weise.

Es sollten daher Kaufabschlüsse nur auf diese Weise abgeschlossen werden. Wenn aber dennoch die Phosphorsäure des Grobmehles Berücksichtigung finden soll, so fragt es sich zunächst, in welchem Wertsverhältnis, ob zu $^1/_5$ oder etwa $^1/_{10}$ der Feinmehl-Phosphorsäure? Ich nehme beide Fälle an und sollen wie oben 17% Phosphorsäure und 75% Feinmehl garantiert sein. Wir haben dann wie oben $\frac{75 \times 17}{100} = 12{,}75\%$ Feinmehl-Phosphorsäure und $\frac{25 \times 17}{100} = 4{,}25\%$ Grobmehl-Phosphorsäure. Ist der Wert der letzteren zu $^1/_5$ der ersteren vereinbart, so haben wir a) $12{,}75 + \frac{4{,}25}{5} = 13{,}60\%$ Wert-Phosphorsäure; b) bei $^1/_{10}$ Vereinbarung $12{,}75 + \frac{4{,}25}{10} = 13{,}17\%$.

Es kosten daher bei einem Preise von 3,80 M. pro 100 kg im a. Falle 1 kg (Wert-)Phosphorsäure $\frac{3{,}80}{13{,}60} = 0{,}279$ M.; im b. Falle $\frac{3{,}80}{13{,}17} = 0{,}288$ M.. Sind nun wieder wie vorhin 17,12% Phosphorsäure und 66,50% Feinmehl geliefert, so haben wir darin $\frac{66{,}50 \times 17{,}12}{100} = 11{,}38\%$ Feinmehl-Phosphorsäure und $\frac{33{,}50 \times 17{,}12}{100} = 5{,}74\%$ Grobmehl-Phosphorsäure.

Bei $^1/_5$ Werth der letzteren beträgt die Wert-Phosphorsäure $11{,}38 + \frac{5{,}74}{5} = 12{,}53\%$, also der Geldwert $12{,}53 \times 0{,}279 = 3{,}49$ M.; bei $^1/_{10}$ Wert der Grob-

[36]) Dieses gilt aber nur für den mit dem Kalkphosphat durchwachsenen Leim, nicht aber für in Form von Hornmehl, Fleisch ꝛc. mechanisch beigemengten Leim.

Digitized by Google

mehl-Phosphorsäure ist die Wert-Phosphorsäure $11{,}38 + \frac{5{,}74}{10} = 11{,}95\%$, also der Geldwert $11{,}95 \times 0{,}288 = 3{,}44$ M. pro 100 kg.

Für den Fall mit 15,11% Phosphorsäure und 80,15% Feinmehl würde sich in derselben Weise 3,55 bzw. 3,57 M. berechnen.

Bei mehr Phosphorsäure und weniger Feinmehl würde hiernach der Verkäufer, bei weniger Phosphorsäure und mehr Feinmehl der Käufer unter Berücksichtigung auch der Grobmehl-Phosphorsäure kleinere Vorteile erzielen.

Bei einer Menge von 100 kg sind die Geldwertsdifferenzen allerdings nur gering, bei den 100 und 1000fachen Bezügen, wie sie meistens statthaben, fallen sie aber schon sehr ins Gewicht.

Maßregeln für die Düngerkontrolle.

Da der Düngerhandel in Deutschland noch nicht wie in Amerika, Frankreich und Belgien gesetzlichen Bestimmungen unterliegt, so ist der deutsche Landwirt auf Selbstschutz angewiesen und wird die Kontrolle bis jetzt durch eigens von ihm geschaffene Institute (durch die landw. Versuchsstationen) nach einem privaten Abkommen zwischen diesen und den Düngerfabriken bzw. Handelsfirmen gehandhabt.

Hierbei empfiehlt sich, gewisse allgemein gültige Maßregeln zu treffen, welche einerseits den Landwirt vor Übervorteilung, andererseits den reellen Fabrikanten vor fauler Konkurrenz schützen.

Als solche Maßregeln sind zu beachten:

1. daß die Bezeichnung der Dünger voll und ganz der Natur derselben entspricht. Dieses betrifft:

a) in erster Linie den Peru-Guano. Mit dem Namen Peru-Guano oder schlechtweg „Guano", worunter fast stets der Peru-Guano verstanden wird, sollten nur solche Düngemittel zugelassen werden, welche außer Schwefelsäure zum Aufschließen keine anderen Zusätze erhalten haben. Haben stickstoffhaltige Guanosorten (also Peru-, Saldanha-Bay- oder Ichaboe-Guano) stickstoffhaltige Zusätze wie Ammoniaksalz, Salpeter ꝛc. erfahren, sollten diese Mischungen deutlich durch Zusätze z. B. „gemischter" Guano, „Ammoniak"- oder „Salpeter"-Guano gekennzeichnet werden.

Alle Düngemittel, welche aus stickstofffreien Phosphat-Guanos gewonnen sind, sollten nicht die einfache Bezeichnung „Guano" führen dürfen; sie müssen entweder einen Zusatznamen führen, welcher ihren Fundort andeutet, also Baker- oder Méjillones- ꝛc. Guano-Superphosphat, oder der Zusatz „Guano" fällt ganz weg, indem sie einfach als Superphosphat (Ammoniak- oder Salpeter-Superphosphat) bezeichnet werden. Denn die stickstofffreien Guano-Phosphate stehen den Mineral-Phosphaten näher als den stickstoffhaltigen Guanos und ist es nicht zulässig, ihnen einfach den Namen Guano-Superphosphat, Ammoniak-Guano ꝛc. beizulegen, weil darnach angenommen werden kann, daß sie aus den seit langem in höherem Rufe stehenden Stickstoff-haltigen Guanosorten gewonnen sind.

b) Die einzelnen Knochenmehlsorten des Handels sollten als Normal-Knochenmehle oder Nr. 0, als einfache „Knochenmehle" und als „entleimte Knochenmehle" nach S. 170—173 unterschieden werden.

c) Unter der Bezeichnung „Thomasschlackenmehl" oder „Schlackenmehl" oder „Thomasphosphatmehl" sind nur diejenigen Dünger zuzulassen, welche aus wirklicher Thomasschlacke gewonnen sind. Alle anderen Phosphatmehle, welche durch Zerkleinern von Mineral-Phosphaten oder aus sonstigen phosphorsäurehaltigen Schlacken gewonnen sind, sollen durch einen Zusatz z. B. Mineralphosphatmehl, „Koprolithenmehl" ꝛc. unterschieden werden.

d) Mit der Bezeichnung Knochenmehl-Superphosphat, Ammoniak- oder Salpeter-

Digitized by Google

Superphosphate ꝛc. sind nur solche Superphosphate zuzulassen, welche den Stickstoff wirklich und ganz in Form von Knochenmehl bzw. Ammoniak, bzw. Salpeter enthalten ꝛc.

2. An den Säcken bzw. Behältern sollen deutlich sichtbar die Bezeichnungen der Düngemittel, welche ihrer Natur nach den vorstehenden Normen entsprechen, zu lesen sein.

Dabei empfiehlt sich, nur runde Gewichte von 50, 75 oder 100 kg zuzulassen.

3. An den Säcken sollen Garantie-Zettel angebracht sein, welche genau den Gehalt an den wertbestimmenden Bestandteilen angeben, nämlich:

a) Bei Superphosphaten den Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure; falls die sog. zurückgegangene oder citratlösliche Ph. und ferner auch die unlösliche Ph. berücksichtigt werden sollen, ist auch deren Gehalt anzugeben. Eine Angabe, aus welchem Rohmaterial das Superphosphat hergestellt ist, ist nicht erforderlich.

b) Bei Präcipitaten der Gehalt an citratlöslicher und Gesamt-Phosphorsäure.

c) Bei Thomasphosphatmehl der Gehalt an Gesamt-Phosphorsäure, Feinmehl und Feinmehl-Phosphorsäure.

d) Bei den Knochenmehlen, bei Fleischdüngermehl, bzw. Fleischknochenmehl, sog. Fisch-Guano der Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure.

e) Bei rohem bzw. gemahlenem Peru-Guano, Saldanha-Bay-, Ichaboe-Guano ꝛc., bei Poudrette und Fäkal-Guano der Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure, und auch der Gehalt an Kali und wasserlöslicher Phosphorsäure, falls die Wertberechnung der beiden letzten Bestandteile verlangt wird.

f) Bei aufgeschlossenem Peru-Guano, bei stickstoffhaltigen Superphosphaten, der Gehalt an Stickstoff und wasserlöslicher Phosphorsäure, wie auch an Kali, falls letzteres zu berücksichtigen ist.

Bei Ammoniak-Superphosphaten ist anzugeben, wie viel Ammoniak-Stickstoff, bei Salpeter-Superphosphaten, wie viel Salpeter-Stickstoff; bei Gemischen beider, wie viel Ammoniak- und wie viel Salpeter-Stickstoff ꝛc. vorhanden ist.

g) Chilisalpeter und Ammoniaksalz (schwefels. Ammoniak) unterliegen, wenn sie in Original-Verpackung geliefert werden, nicht diesen Bestimmungen; dagegen muß auch bei ihnen, wenn sie in irgend einer Weise zubereitet werden, neben der Bezeichnung auch der Gehalt an Stickstoff an den Säcken bzw. Behältern angegeben werden.

h) Bei Blutmehl, Hornmehl, Ledermehl, Wollstaub und anderen Stickstoff-haltigen Düngern ist, wenn sie für den landwirtschaftlichen Consum bestimmt sind, der Gehalt an Stickstoff anzugeben.

i) Bei kalihaltigen Düngemitteln ist der Gehalt an Kali (nicht an schwefelsaurem oder Chlorkalium) anzugeben.

k) Bei Superphosphatgyps, Phosphatgyps der Gehalt an löslicher bzw. unlöslicher Phosphorsäure und Gyps.

4. Falls eine Gehalts-Latitüde eingeräumt wird, soll dieselbe in Procenten des Bestandteiles nicht mehr als 3% betragen d. h. wenn pro je 1% = 0,03% oder pro garantierte 10% = 0,30% fehlen, braucht keine Vergütung einzutreten; dagegen muß volle Vergütung geleistet werden, wenn diese Grenze im Mindergehalt überschritten ist.

5. Der Mindergehalt an dem einen Bestandteil kann durch den Mehrgehalt an einem anderen in Düngegemischen ausgeglichen werden; jedoch kann

a) bei Stickstoff-haltigen Superphosphaten der fehlende Stickstoff nur bis zu höchstens 1% durch bis zu höchstens 2% lösliche Phosphorsäure,

b) bei Knochenmehl nur ½% Stickstoff durch bis zu höchstens 1% Phosphorsäure ausgeglichen werden und umgekehrt.

Digitized by Google

Pflanzenasche.

Die Asche der Pflanzen, von tierischen Stoffen und Brennmaterialien.

I. Die Pflanzenasche.

1. Die Vorbereitung.

Als Vorbereitung der vegetabilischen Substanz zur Veraschung muß man eine möglichst sorgfältige Reinigung derselben vornehmen; man kann hierauf nicht genug Mühe und Umsicht verwenden, da eine Beimischung von thonigen und sandigen Substanzen die Analyse der Asche sehr erschwert und die Genauigkeit derselben wesentlich beeinträchtigt. Wurzeln und Knollen sind durch vorsichtiges Reiben mit weichen Bürsten unter Wasser und wiederholtes Abspülen mit destilliertem Wasser von allen erdigen Substanzen zu befreien und sodann mit einem weichen Leinwandtuche abzutrocknen. Von Blättern und Stengeln entfernt man den Staub ꝛc., so weit die Beschaffenheit derselben solches gestattet, durch Abwischen mit einem weichen Pinsel oder Tuche unter Anwendung eines möglichst gelinden Druckes. Samenkörner, namentlich die größeren Sorten, kann man mit destilliertem Wasser übergießen, darin einige Minuten lang aufrühren, dann aber sofort, bevor die Feuchtigkeit eindringt und ein Aufweichen der Samenkörner bewirkt, auf einem Siebe abtropfen lassen, auf Fließpapier legen und rasch wieder zwischen weichen Tüchern abtrocknen.

Grüne Blätter und Kräuter und ebenso in möglichst dünne Scheiben zerschnittene Rüben läßt man, an Fäden aufgehängt, im Trockenschranke bei 50—60° C. austrocknen. Kartoffeln müssen in Stückchen und Scheiben zerteilt und in großen Porzellanschalen auf dem Dampfbade oder im Trockenschranke bei 50—60° C. von ihrem Wassergehalt befreit werden; sie lassen sich hierauf, ebenso wie die getrockneten Rüben leicht zu Pulver zerstoßen, welches jedoch nicht zu fein sein darf, damit es beim Veraschen sich hinreichend locker erhält und nicht fest zusammensetzt. Die getrockneten Blätter, Kräuter, sowie die Heu- und Stroharten werden zunächst mit der Schere oder mittelst eines sonst geeigneten Apparates in Stückchen zerschnitten und das Ganze gut durch einander gemischt. Die lufttrocknen Samenkörner muß man im Mörser zu einem groben Pulver zerstoßen oder nur einfach quetschen, wodurch die Verbrennung sehr erleichtert und ein Umherspringen derselben beim Erhitzen vermieden wird.

Digitized by Google

2. Das Verbrennen.

a) Für sich ohne Zusatz. Das Verbrennen der so vorbereiteten Pflanzenstoffe wird mit 50—100 g Substanz am besten in einer geräumigen Platinschale und zwar über dem freien Feuer der Lampe vorgenommen, indem man zunächst mehrere Stunden und länger nur eine ganz schwache Flamme einwirken läßt. Es findet hierbei eine sehr langsame Verkohlung statt, die Verbrennungsgase entwickeln sich ruhig und gleichförmig und die Masse behält eine lockere Beschaffenheit. Sobald die Gasentwicklung großenteils aufhört, steigert man die Hitze allmählich, jedoch keineswegs bis zum Glühen, und bewirkt dadurch in der Regel, daß die Kohle in der lockeren Masse vollständig verbrennt, wenigstens, wenn man es mit Aschenarten zu thun hat, welche, wie die der meisten Futterkräuter, Holzarten und Rübenarten, reich sind an kohlensauren Salzen, und wenn die Hitze sorgfältig reguliert worden ist, so daß ein Schmelzen der Asche in keiner Weise stattfindet. Im Fall jedoch eine vollständige Verbrennung der kohligen Teilchen bei derartigen Pflanzen langsam und schwierig erfolgt, so erreicht man dieselbe fast ohne Ausnahme, wenn man die kohlige Masse in der Platinschale mit einem Pistill zerdrückt, letzteres mit Wasser abspült und die mit Wasser angefeuchtete kohlige Masse im Wasserbade eintrocknet und weiter glüht.

Oder man extrahiert die kohlige Masse besonders bei solchen Pflanzenaschen, welche, wie die phosphorsäure- und kieselsäurereichen, entweder leicht zusammensintern oder schwer verbrennen, mit Wasser, verbrennt den auf einem thunlichst aschefreien Filter verbliebenen kohligen Rückstand weiter, vereinigt die so weiß gebrannte Asche mit der wässerigen Lösung, verdampft das Ganze, glüht schwach und wägt.

Am einfachsten lassen sich die kohligen Aschenrückstände weiß brennen und von Kohlenresten durch Anwendung eines schwachen Stromes von Sauerstoffgas befreien.

Man bereitet das Sauerstoffgas sehr rasch und einfach aus Wasserstoffsuperoxyd[1]) unter Zusatz von etwas Ammoniak und allmählichem Zufluß von Kaliumpermanganat-Lösung. Das Sauerstoffgas wird aus einem kleinen Gasometer mittelst eines Gummischlauches und einer in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre in sehr schwachem Strom auf die schwach geglühte kohlehaltige Masse geleitet, indem man die Glasröhrchenspitze in der Schale herumführt. Auf diese Weise verbrennt die Kohle sehr ruhig, ohne daß viel Sauerstoff verbraucht wird.

Mitunter wird auch zum Weißbrennen der Asche bei gelinder Hitze Ammoniumnitrat in kleinen Portionen zugesetzt, indes findet hierbei leicht ein Verstäuben der Asche aus der Schale statt.

b) Verbrennen unter Zusatz von Natriumcarbonat. Beim Einäschern der Pflanzenstoffe für sich allein verflüchtigt sich leicht ein Teil des Chlors wie Schwefels und kann sich auch der etwa in organischer Verbindung vorhandene Phosphor der Oxydation zu Phosphorsäure ent-

[1]) Dasselbe wird mit 30 Vol.-Prozent geliefert von der chem. Fabrik von Königswarter & Ebell in Linden vor Hannover. Das Liter kostet 4 Mark. Aus 100 cc des 30 volumprozentigen Wasserstoffsuperoxyds, ca. 30 cc Kaliumpermanganat-Lösung (2,3 g pro 1 l) und etwas Ammoniak gewinnt man ca. $3^1/_2$ l Sauerstoff.

Digitized by Google

ziehen. Um daher für diese 3 Bestandteile thunlichst genaue Resultate zu erhalten, durchfeuchtet man die Pflanzensubstanz (20—50 g) in einer geräumigen Platinschale mit einer Lösung von chemisch reinem, d. h. chlor-, schwefelsäure- und phosphorsäurefreiem Natriumcarbonat (etwa 50 g wasserfreies Natriumcarbonat pro Liter enthaltend) unter Zusatz von etwas ebenso reiner Natronlauge, trocknet vollständig im Wasserbade ein und verkohlt über einer Spiritusflamme. Letztere empfiehlt sich — besonders bei quantitativen Bestimmungen des Schwefels bzw. der Schwefelsäure in den durch Hütten- oder Steinkohlenrauch beschädigten Pflanzenbestandteilen — aus dem Grunde, weil das Leuchtgas durchweg Schwefel-Verbindungen enthält, welche sich in der Flamme zu Schwefelsäure oxydieren und den Gehalt der Einäscherungsmasse an dieser vermehren können.

Nachdem die Masse verkohlt ist, zerdrückt man dieselbe in der Platinschale mit dem Pistill, durchfeuchtet sie unter Abspülen des letzteren mit Wasser, trocknet auf dem Wasserbade ein und verbrennt weiter unter Anwendung des unter 2a) erwähnten schwachen Sauerstoffstromes.

c) Vielfach ist und wird auch noch jetzt zur vollständigen Verkohlung der Pflanzensubstanz besonders in den kieselsäure- und phosphorsäurereichen Pflanzenaschen eine wässerige Lösung von Ätzbaryt angewendet, womit die Masse durchfeuchtet wird. Der auf diese Weise in die Asche übergehende Ätzbaryt bzw. das sich bildende Bariumsulfat erschwert aber die Untersuchung der Asche auf die einzelnen Bestandteile sehr, ohne daß diese Art Einäscherung wesentlich genauere Resultate liefert als die unter 2 a) und b) beschriebene.

d) Zur Ermittelung des Gesamt-Schwefels ist auch vorgeschlagen, in einer Platinschale vorerst ca. 6 g chemisch reines Kalihydrat und 3 g reinen Salpeter bei möglichst gelinder Hitze zusammenzuschmelzen und in die Schmelze ganz allmählich kleine Mengen der gepulverten Pflanzenmasse bis zu 4 g einzutragen. Nachdem die ganze Masse mit dem Ätzkali zusammengeschmolzen ist, wird noch etwas stärker erhitzt bis zum Weißbrennen, erkalten gelassen, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, um die Kieselsäure abzuscheiden, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Diese Methode kann bei sehr wichtigen Schwefelbestimmungen z. B. bei Rauchbeschädigungen zur Kontrolle der durch Einäscherung nach 2 b) erhaltenen Resultate dienen.

Auch empfiehlt sich das Einäschern in der Kalihydrat-Salpeter-Schmelze, wenn in den betreffenden Pflanzen oder Pflanzenteilen Metalle bestimmt werden sollen, welche wie Zink, Blei und Arsen durch einfaches Einäschern eine Verflüchtigung erfahren können.

3. **Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Asche** (d. h. der ohne jeglichen Zusatz dargestellten Asche).

Von der Pflanzensubstanz wird so viel verbrannt, daß man ca. 4—6 g Asche erhält. Diese wird nach dem Weißbrennen und Wägen aufs innigste verrieben und dient von dem Gemisch:

Digitized by Google

a) ca. 1 g zur Bestimmung der Kohlensäure. Dieselbe kann wie bei Boden S. 16 α) am einfachsten aus dem Gewichtsverluste bestimmt werden. Am genauesten ist die Austreibung und quantitative Auffangung in conc. Kalilauge (vergl. S. 16 β).

Wenn es auf eine ganz genaue Bestimmung des Chlors nicht ankommt und dasselbe in der ohne Zusatz von Natriumcarbonat und Natronlauge dargestellten Asche bestimmt werden soll, so kann man die Kohlensäure auch statt mit Salzsäure mit salzsäurefreier Salpetersäure austreiben und im Filtrat der salpetersauren Lösung nach Ermittelung der Kohlensäure das Chlor durch Fällung mit Silbernitrat bestimmen.

b) Sand, Kohle, Kieselsäure und Reinasche. Weitere 3 bis 4 g Asche befeuchtet man in einer Kochflasche mit concentrierter Salpetersäure, übergießt mit starker Salzsäure und digeriert eine Zeitlang bei anfangender Kochhitze. Hierauf wird das Ganze in eine Porzellanschale gespült und bis zur Trockne, zuletzt im Wasserbade, unter Zerteilung aller Klümpchen verdampft; die trockne Masse läßt man längere Zeit im Trockenschranke stehen, feuchtet sodann mit concentrierter Salzsäure an und extrahiert mit Wasser. Die ungelösten Stoffe (Kieselsäure, Sand und geringe Mengen Kohle) werden auf einem vorher bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, mit dem Filter bei 110° C. getrocknet und gewogen. Nach dem Trocknen läßt sich der Inhalt des Filters ziemlich vollständig von dem letzteren ablösen; er wird in einer geräumigen Platinschale mehrmals mit einer concentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium, unter Zusatz von Natronlauge ausgekocht, die Flüssigkeit durch dasselbe Filter filtriert, der Rückstand (Sand und Kohle) ausgewaschen, wieder bei 110° C. getrocknet und schließlich das Filter nebst der Kohle[2]) verbrannt, so daß die sandige Substanz für sich allein zurückbleibt. Die Kieselsäure wird aus der alkalischen Lösung wieder abgeschieden, indem man mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft, einige Zeit im Luftbade erhitzt, den Rückstand mit etwas angesäuertem Wasser auskocht und dem Gewichte nach bestimmt.

Die Differenz zwischen Gesamtasche minus (Kohlensäure + Sand + Kohle) giebt die Menge „Reinasche".

Die von den unlöslichen Stoffen abfiltrierte Flüssigkeit wird auf ein bestimmtes Volumen z. B. 500 cc gebracht, und dienen hiervon aliquote Teile nämlich:

c) 200 cc zur Bestimmung von Eisenoxyd, Kalk und Magnesia ꝛc. Die salzsaure Lösung wird annähernd mit Ammoniak neutralisiert, dann mit Ammoniumacetat versetzt, gelinde erwärmt und das ausgeschiedene phosphorsaure Eisen ($Fe_2(PO_4)_2$) abfiltriert, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Hälfte der gewogenen Menge wird als „Eisenoxyd" berechnet.

Das Filtrat versetzt man evt. unter Zusatz von etwas Essigsäure mit

[2]) Die Menge der Kohle darf für 4—6 g Asche höchstens einige Centigramm ausmachen; ist die Menge eine größere, so bleiben in der Kohle selbst nach längerem Auswaschen derselben leicht Phosphorsäure und alkalische Salze zurück, infolge dessen die Analyse ungenau ausfallen kann.

Digitized by Google

hinreichendem oxalsauren Ammon, erhitzt bis zum anfangenden Kochen und bestimmt den Kalk nach S. 29 Nr. 3.

Das Filtrat vom oxalsaurem Calcium wird bis auf etwa 150 cc concentriert, mit phosphorsaurem Natrium — in den meisten Fällen genügt die bereits vorhandene Phosphorsäure — versetzt, mit Ammoniak übersättigt, etwa 12 Stunden stehen gelassen und die Magnesia in üblicher Weise als pyrophosphorsaures Magnesium gewogen.

Enthält die Asche deutliche Mengen Mangan, ohne daß dieses vorher ausgefällt wurde, so setzt man nach Fällung mit Ammoniumoxalat[3]) 20 cc Citronensäurelösung (500 g pro Liter) hinzu, neutralisiert mit Ammoniak, setzt evt. unter beständigem Umrühren noch phosphorsaures Natrium hinzu und schließlich noch $^1/_3$ Vol. 10 %iges Ammoniak.

Auf diese Weise geht kein Mangan in den Magnesium-Ammonium-phosphat-Niederschlag mit über.

Soll neben dem Eisenoxyd auch Thonerde, welche vielfach, besonders in Aschen von Pilzen aufgeführt wird, bestimmt werden, so fällt man eine 2te Portion der Aschelösung — wo möglich die doppelte Menge — nach annähernder Neutralisation mit Ammoniak oder Natriumcarbonat, mit Ammonium- oder Natriumacetat, löst den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, reduziert mit chemisch reinem Zink und titriert das Eisen mit Chamäleon (vergl. S. 26). Die Menge Thonerde ergiebt sich aus der Differenz, indem man von der aus der gewogenen Menge phosphorsaure Thonerde + Eisenoxyd berechneten Menge — der Hälfte des Niederschlages — die titrierte Menge Eisenoxyd abzieht.

Soll auch Mangan bestimmt werden, so geschieht dieses in der von Eisenoxyd und Thonerde befreiten essigsauren Lösung nach S. 28.

Bei Pflanzenbeschädigungen durch industrielle Abwässer oder Hüttenrauch — die Metallvitriole scheinen ebenso wie die Schwefelsäure und schwefelige Säure durch die Blätter aufgenommen zu werden — wird vielfach zum Nachweise dieser Beschädigungen auch die Bestimmung von Blei oder Kupfer, oder Zink (mitunter auch von Arsen) notwendig. Zwar kommen Kupfer und Zink als natürliche Bestandteile in sehr geringer Menge ziemlich stark verbreitet in den verschiedensten Pflanzen vor; diese Menge ist aber bedeutend höher, wenn es sich um derartige Beschädigungen handelt[4]). Um für solche Fälle in der Beurteilung sicher zu gehen, untersucht man als Gegenproben gesunde Pflanzen und Pflanzenteile derselben Art, welche in der Nähe unter denselben Boden- und klimatischen-Verhältnissen, aber so gewachsen sind, daß sie dem vermuteten schädlichen Einfluß nicht ausgesetzt waren.

Man fällt Kupfer und Blei in der mäßig salzsauren (für Blei auch in der schwach salpetersauren) Lösung durch Schwefelwasserstoff, trennt und bestimmt beide nach S. 45. Wenn erforderlich, prüft man den Schwefelwasserstoff-Niederschlag auf Arsen und bestimmt dieses in bekannter Weise als „Schwefelarsen" oder „arsensaures Ammon-Magnesium" nach S. 184—186.

[3]) In diesem Falle ist auch der ausgefällte Kalk noch besonders auf Mangan zu prüfen.

[4]) Auch sind die betreffenden Böden, in welchen die Pflanzen bzw. Bäume gewachsen sind, auf diese Bestandteile zu untersuchen.

Digitized by Google

Wenn von schweren Metallen nur Zink zugegen ist, so fällt man wie vorhin angegeben ist, Eisenoxyd + Thonerde als phosphorsaure Salze mit Ammonium- oder Natriumacetat, leitet in das essigsaure Filtrat Schwefelwasserstoff, sammelt das ausgeschiedene Schwefelzink, löst dieses in verdünnter Salzsäure, indem man den Schwefel mit etwas chlorsaurem Kalium oxydiert, versetzt mit überschüssigem Ammoniak und filtriert vom evt. entstehenden Niederschlage, macht die ammoniakalische Lösung essigsauer und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Der so gesammelte und mit Schwefelwasserstoff ausgewaschene Niederschlag ist als reines Schwefelzink anzusehen; es wird entweder nach dem Glühen im Wasserstoffstrome als solches bestimmt, oder in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Oxydation des Schwefels mit einigen Körnchen chlorsaurem Kalium gekocht, das Zink mit keinem zu großen Überschuß von Natriumcarbonat gefällt und, wie üblich, als Zinkoxyd gewogen.

d) Phosphorsäure. 100 cc oder 200 cc der obigen Lösung von 500 cc werden mit Ammoniak neutralisiert, mit Salpetersäure wieder angesäuert und die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt S. 161.

e) Schwefelsäure und Alkalien. 100 cc der obigen Lösung werden zum Kochen erhitzt und darin die Schwefelsäure in üblicher Weise mit Chlorbarium gefällt. Falls keine absolut genaue Bestimmung der Schwefelsäure bzw. des Schwefels erforderlich ist, wird das ausgefällte Bariumsulfat filtriert 2c. und gewogen. Für genaue Bestimmungen der Schwefelsäure verwendet man die unter Zusatz von Natriumcarbonat und etwas Natronlauge dargestellte Asche und verfährt nach Nr. 4.

Im Filtrat von Bariumsulfat werden Kali und Natron nach S. 31 getrennt und bestimmt, jedoch muß vor dem Zusatz von Ammon und Ammoniumcarbonat noch mehr oder weniger Eisenchlorid zugesetzt werden, um alle Phosphorsäure zu entfernen.

4. Bestimmung der Säuren in der durch Verbrennen mit Natriumcarbonat nach 2b) dargestellten Asche.

Man löst die Asche unter Bedecken der Platinschale — oder wenn man die Asche mit Wasser in eine größere Porzellanschale gespült hat — unter Bedecken dieser mit einem Uhrglase in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, läßt einige Stunden in der Wärme stehen, filtriert auf ein bestimmtes Volumen (etwa 200 cc) und fällt in der einen Hälfte das Chlor mit Silberlösung, in der anderen Hälfte erst die Schwefelsäure mit Bariumnitrat und im Filtrat davon die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (S. 161); oder man fällt in der einen Hälfte erst die Schwefelsäure mit chlorfreier Bariumnitratlösung und im Filtrat das Chlor mit Silberlösung, in der anderen Hälfte die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Bei Beurteilung der Frage, ob Pflanzen bzw. Bäume durch saure Gase (Rauch- oder Fabrikgase) beschädigt sind, und sich durch einen Mehrgehalt an Chlor oder Schwefelsäure auszeichnen, müssen stets dieselben Pflanzenteile, welche in der Nähe unter denselben Bodenverhältnissen gewachsen sind, in gleicher Weise untersucht werden. Auch die betreffenden Böden sind auf diese Bestandteile zu untersuchen, weil das Mehr in den

Digitized by Google

fraglichen Pflanzen auch vielleicht aus dem Boden herrühren kann. (Vergl. weiter unten Kapitel: „Beschädigung der Vegetation durch Rauch und Staub."

5. Untersuchung der unter Zusatz von Barythydrat dargestellten Asche.

Hat man die Asche unter Zusatz von Baryt dargestellt, wie es bei den an Kieselsäure oder an phosphorsauren Alkalien reichen Aschenarten zu geschehen pflegt, so behandelt man dieselbe wie oben S. 205 unter 3b) mit concentrierter Salpeter-Salzsäure und dampft die Lösung bis zur Trockne ein. Die nach dem Eintrocknen unlöslichen Stoffe (Kieselsäure, Sand, schwefelsaures Barium und Kohle) werden mehrmals mit chemisch reinem kohlensauren Natrium unter Zusatz von etwas Ätznatron ausgekocht, die zurückbleibende Masse auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und ausgewaschen, hierauf mit verdünnter heißer Salzsäure extrahiert, wieder ausgewaschen (die salzsaure Flüssigkeit ist in einem besonderen Gläschen aufzufangen), bei 110° C. getrocknet, gewogen und nach dem Verbrennen der Kohle abermals gewogen. Die Kieselsäure findet man nach Abscheidung aus der alkalischen Flüssigkeit durch direkte Wägung, sowie die Schwefelsäure in dem Filtrat von der Kieselsäure durch Ausfällen mittelst Chlorbarium.

Die von den unlöslichen Stoffen (Kieselsäure, schwefelsaures Barium 2c.) abfiltrierte Flüssigkeit wird wie unter 3b) und 3c) untersucht. Bei dem Teil des Filtrats, in welchem Kalk und Magnesia bestimmt werden soll, wird erst der Baryt durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 300), wobei ein Überschuß zu vermeiden ist, ausgefällt, das Filtrat thunlichst mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoniumacetat versetzt und wie unter 3c) weiter behandelt.

6. Bestimmung der fertig gebildeten Schwefelsäure.

Die meisten Kulturpflanzen enthalten nur wenig fertig gebildete Schwefelsäure; einige jedoch, wie namentlich die Cruciferen, bilden eine Ausnahme. Wenn man die Menge dieser Schwefelsäure in der Pflanze und auch das Chlor, welches, wie bereits bemerkt, bei der gewöhnlichen Methode des Einäscherns großenteils verloren geht, bestimmen will, so kann dieses annähernd in der Weise geschehen, daß man die getrocknete und fein zerteilte vegetabilische Substanz mit kaltem, salpetersäurehaltigem Wasser möglichst vollständig extrahiert. Eine etwa 2 Fuß lange und $1^1/_2$—2 Centimeter im Durchmesser haltende Glasröhre wird an dem einen Ende ausgezogen oder auch mit einem Kork, in welchen ein mit Kautschukröhre und Quetschhahn versehenes Glasröhrchen eingefügt ist, verschlossen. In das Ende der Glasröhre schiebt man ein wenig Baumwolle, die vorher mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgekocht worden ist, und bringt dann 8—10 g der fein zerteilten vegetabilischen Substanz in den Apparat. Man füllt nun die Glasröhre, indem man den Quetschhahn geschlossen hält, mit dem salpetersäurehaltigen Wasser (gewöhnliche reine Salpetersäure und Wasser etwa wie 1 : 20) und läßt die Substanz damit einige Stunden lang einweichen; hierauf öffnet man den Quetschhahn und läßt etwas von der Flüssigkeit ausfließen, so daß eine neue Portion der verdünnten Salpetersäure mit der Pflanzenmasse in Berührung kommt,

Digitized by Google

während die Röhre aufs neue gefüllt wird. Diese Operation wird wiederholt, bis eine Probe der abfließenden Lösung entweder gar nicht oder doch nur ganz schwach mit der Silberlösung opalisiert. Die Flüssigkeit wird alsdann zuerst mit salpetersaurem Barium und dann mit Silberlösung, oder zuerst mit salpetersaurem Silber und dann, nach Abscheidung des überschüssigen Silbers, mit Chlorbarium gefällt.

Jeder der beiden Niederschläge, besonders aber das Chlorsilber, wenn die Menge desselben einigermaßen bedeutend ist, muß von dem Filter sorgfältig getrennt und nach dem Trocknen mit reinem, kohlensaurem Natrium geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen, die abfiltrierte Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt und abermals mit der Silberlösung gefällt.

7. Bei der Berechnung und Zusammenstellung der Resultate einer ausführlichen Aschenanalyse hat man die procentischen Verhältnisse der einzelnen Aschenbestandteile, sowohl mit Einschluß der gefundenen Kohlensäure, Kohle und sandigen Substanz in Proc. der Rohasche als auch nach Abzug dieser Bestandteile in Proc. der Reinasche anzugeben.

II. Die Asche tierischer Substanzen.

Tierische Substanzen, namentlich solche, welche vor dem Verkohlen zuerst schmelzen, sind sehr schwierig zu verbrennen, und es gelingt oft nur unter Anwendung besonderer Zusätze, die kohligen Teilchen aus der Asche völlig zu entfernen. Es muß jedoch stets der Versuch gemacht werden, das Einäschern wo möglich ohne Zusätze zu bewirken, wenn dieses ohne wesentliche Verluste und Veränderungen der Aschenbestandteile geschehen kann.

Die Substanz wird immer zuerst in einer Platinschale verkohlt, wobei man die Hitze, um ein Schmelzen der Masse zu verhüten, nur langsam steigern darf. Wenn die Verkohlung so weit stattgefunden hat, daß beim Digerieren mit Wasser das letztere nicht mehr gefärbt wird, so zerstößt man die Kohle zu einem gröblichen (nicht feinen) Pulver, kocht und wäscht anhaltend mit Wasser aus. Der kohlige Rückstand wird hierauf getrocknet und in der Schale unter Anwendung eines schwachen Sauerstoffstromes, wie oben S. 203 angegeben ist, bei anfangender Rotglühhitze vollends verbrannt. Unter Umständen muß man das Auslaugen mit Wasser und Erhitzen in der Muffel mehrmals wiederholen, bis die letzten Anteile der Kohle völlig verbrennen.

Zur genauen Bestimmung des Chlors, Schwefels und der Phosphorsäure verfährt man nach 2 b) S. 203.

Die Asche tierischer Substanzen enthält zuweilen auch nicht unbedeutende Mengen von cyansauren Salzen. Man zerstört dieselben am einfachsten, indem man die Asche mit Wasser befeuchtet und hierauf allmählich zum Glühen erhitzt. In der Regel genügt ein einmaliges Befeuchten ꝛc., um die cyansauren Salze in kohlensaure umzuwandeln.

Die Untersuchung der Asche auf die einzelnen Bestandteile geschieht genau wie unter I. S. 204 beschrieben ist.

Digitized by Google

III. Die Asche der Brennmaterialien.

Die Asche der Brennmaterialien, insofern sie nur als Düngemittel in Betracht kommt, wird ausschließlich auf die in concentrierter kochender Salpeter-Salzsäure löslichen Bestandteile untersucht; der nach dem Eindampfen mit dieser verbleibende unlösliche Rückstand, nachdem derselbe mit einer concentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium und etwas Natriumhydroxyd mehrmals ausgekocht worden ist, um die Kieselsäure zu bestimmen, wird nicht weiter berücksichtigt, sondern nur als Ganzes gewogen und als unlösliche Substanz in Rechnung gebracht.

1. Die Analyse der Holzasche wird fast genau in derselben Weise ausgeführt, wie eine an kohlensauren Salzen reiche, reine Pflanzenasche. Man nimmt jedoch eine etwas größere Menge, 5—10 g, in Arbeit, behandelt diese mit Königswasser, dampft ein bis zur Trockne, kocht den Rückstand, nachdem derselbe mit conc. Salzsäure angefeuchtet worden ist, mit Wasser aus und verdünnt die Lösung bis auf 1000 cc.

In aliquoten Teilen der Lösung werden die einzelnen Bestandteile, wie unter I S. 204 angegeben ist, bestimmt.

2. Die Torfasche und mehr noch die Braun- und Steinkohlenasche sind durchweg sehr arm an Phosphorsäure und Alkalien. Man muß daher für Untersuchung dieser Aschen eine größere Menge 10—20 g verwenden und mit Salpeter-Salzsäure zur Trockne verdampfen. Die im unlöslichen Rückstande verbleibende „Kieselsäure" wird durch Auskochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat und etwas Natriumhydroxyd, Fällen des Filtrates mit Salzsäure ꝛc. bestimmt, während die salzsaure, vom unlöslichen Rückstande abfiltrierte, auf 500 oder 1000 cc gebrachte Lösung nach I S. 204 untersucht wird.

Häufig enthalten diese Art Aschen nicht unbedeutende Mengen Schwefelverbindungen, welche bei Anwendung der Aschen zur Düngung unter Umständen schädlich wirken können, wenn nicht gleichzeitig hinreichende Mengen kohlensaure Alkalien oder freier Kalk zugegen sind.

Man bestimmt die Schwefelverbindungen am besten durch Zusammenschmelzen der Substanz (1 Tl.) mit einem Gemisch von wasserfreiem Natriumcarbonat (6 Tle.) und Salpeter (4 Tle.), indem man die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt und im Filtrat wie üblich die Schwefelsäure mit Chlorbarium fällt.

Von der so gefundenen Menge Schwefelsäure wird die durch direktes Lösen der Asche in salzsäurehaltigem Wasser gelöste, fertig gebildete Schwefelsäure abgezogen und die Differenz als von Schwefelverbindungen herrührend angesehen.

Mitunter sind die Aschen sehr reich an Gyps; da dieser sich nur schwer in Wasser löst (1 Tl. in 400 Tln. Wasser), so muß man solche Aschen entweder sehr lange mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser auswaschen und das Filtrat auf 1000 cc anstatt auf 500 cc bringen, oder man kocht zur Bestimmung der Schwefelsäure etwa 1—2 g der fein gepulverten Asche 1 Stunde lang mit einer wässerigen Lösung von 6—8 g Natriumcarbonat und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure und im Rückstande den Kalk wie bei Gyps S. 192 angegeben ist.

Digitized by Google

Futterstoffe.

Untersuchung der Futter- und Nahrungsmittel.

A. Allgemeine Untersuchungsmethoden.

1. Bestimmung des Wassers bzw. der Trockensubstanz.

Futter- bzw. Nahrungsmittel, welche entweder pulverförmig sind oder sich ohne Vortrocknen mittelst der Schrotmühle pulverisieren lassen (wie Körner, Ölkuchen 2c.), werden in der Weise auf Gehalt an Wasser untersucht, daß etwa 6—10 g in Trockengläschen (von der Form der Erlenmeyer'schen Kochkolben mit schrägen Seitenwänden, welche sich leicht reinigen lassen) bei 105—110° C. bis zur Constanz des Gewichtes — wozu meistens 3—5 Stunden genügen — erwärmt werden.

Grünfuttermittel, Rüben, Kartoffeln 2c. bedürfen einer Vortrocknung bei ca. 50—60° C. und einer Pulverisierung der so vorgetrockneten Masse; wie dieses vorzunehmen ist, wird unter B „besondere Vorschriften für Untersuchung der einzelnen Futtermittel" beschrieben werden.

2. Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen.

a) Rohproteïn. Die Bestimmung des Rohproteïns geschieht jetzt allgemein in der Weise, daß man in 1—2 g der zu untersuchenden Substanz den Stickstoffgehalt nach der Methode von Kjeldahl[1]) S. 150 ermittelt und den gefundenen Stickstoff, unter der Annahme von 16% N in der Nh.-Substanz, mit 6,25 multipliciert.

Über die Bestimmung des Stickstoffs nach der Natronkalkmethode und nach Dumas vergl. S. 146 u. 147.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in flüssigen oder breiartigen Substanzen wie Schlempe, Milch 2c. dampft man eine 1—2 g Trockensubstanz entsprechende Menge evt. unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure und etwas Gyps in Hoffmeister'schen Schälchen zur Trockne, zerreibt Schälchen mit Inhalt zu einem groben Pulver und verbrennt die Substanz incl. Glasschälchen nach Kjeldahl. Unter Umständen kann man auch direkt mit der Schwefelsäure versetzen, erst im Wasserbade oder über kleiner Flamme das Wasser austreiben und dann wie sonst verbrennen.

[1]) Bei Anwendung dieser Methode ist darauf zu achten, daß die Substanz, besonders die mehlartigen Futtermittel, vor dem Erhitzen vollständig von der Schwefelsäure durchfeuchtet sind.

Digitized by Google

Anm. Die vorstehend angegebene Bestimmung des Rohproteïns wird für Untersuchung der verschiedenen Kraftfutter im allgemeinen als genügend erachtet. Das Verfahren ist aber nicht ganz korrekt, weil einerseits der Stickstoff-Gehalt der verschiedenen Eiweißverbindungen sogar eines und desselben Futtermittels und zumal verschiedener Futtermittel zwischen weiten Grenzen, nämlich zwischen 14,7—18,4 % schwankt, und die Futter- bzw. Nahrungsmittel andererseits neben den eiweißartigen Verbindungen noch verschiedene andere Stickstoffverbindungen, wie Amidoverbindungen, Alkaloïde, Salpetersäure ꝛc. enthalten, deren Nährwirkung wir noch nicht kennen, welche aber mit den eiweißartigen Verbindungen nicht auf gleiche Stufe gestellt werden können.

Auch sind die eiweißartigen Verbindungen insofern von verschiedenem Wert, als sie verschieden verdaulich sind. Für genauere Analysen empfiehlt sich daher eine weitere Trennung der verschiedenen Nh.-Verbindungen und wird dabei zur Zeit nach den von A. Stutzer vorgeschlagenen Methoden verfahren.

b) Trennung der Stickstoffverbindungen.

α. Bestimmung des Eiweiß-Stickstoffs nach Stutzer[2]): 1—2 g der zu untersuchenden, durch ein 1 mm Sieb gebrachten Substanz werden in einem Becherglase mit 100 cc Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt bzw. bei stärkemehlhaltigen Substanzen 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, dann mit 0,3—0,4 g aufgeschlemmtem Kupferhydroxyd — über die Bereitung desselben vergl. unter Lösungen Nr. 16 am Schluß — versetzt, nach dem Erkalten durch ein Filter von schwedischem Filtrier-Papier filtriert, der auf dem Filter befindliche Rückstand mit Wasser ausgewaschen und samt Filter noch feucht nach der Methode von Kjeldahl S. 150 verbrannt.

Bei Untersuchung von solchen Substanzen, welche wie Samen, Ölkuchen ꝛc. reich an phosphorsauren Alkalien sind, bei welchen sich also phosphorsaures Kupfer und freies, Eiweißstoffe lösendes Alkali bilden kann, werden der Abkochung vor dem Zusatz von Kupferhydroxyd einige Cubikcentim. Alaunlösung zugefügt, wodurch gelöste Phosphate unter Bildung unlöslicher phosphorsaurer Thonerde zersetzt werden, sodann wird weiter wie sonst verfahren.

Enthalten die Pflanzenstoffe schwer lösliche Alkaloïde, so werden 1—2 g der Substanz in einem Becherglase mit 100 cc absol. Alkohol und 1 cc Essigsäure im Wasserbade zum Sieden erhitzt; nach dem Absetzen der Substanz wird die Flüssigkeit mit möglichster Vorsicht filtriert, so daß nichts oder nur ganz minimale Mengen von dem Ungelösten mit aufs Filter gelangen; dann wird das Filter, um gelöstes Fett zu entfernen, mit wenig erwärmtem Alkohol ausgewaschen, die im Becherglase befindliche Substanz mit 100 cc Wasser zum Sieden erhitzt — bzw. bei stärkemehlhaltigen Substanzen 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, hierauf wie oben mit 0,3—0,4 g Kupferhydroxyd versetzt, der Niederschlag nach dem Erkalten auf das bereits benutzte Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen ꝛc.

Der Stickstoff des Filters, welcher bei schwedischem Filtrierpapier pro 5 cm Durchm. 0,00004 g oder bei Filtrierpapier Nr. 589 von Schleicher und Schüll in Düren 0,00005—0,00010 g pro 11—12 cm Durchm. beträgt, kann vernachlässigt werden; ebenso ist ein Fehler dadurch, daß durch Einwirkung des Kupferoxyds aus

[2]) Journ. f. Landw. 1881. S. 473 und Repertorium für analyt. Chemie. 1885. S. 162.

Digitized by Google

dem bei der Verbrennung entstehenden Ammoniak freier Stickstoff gebildet werden könnte, nicht zu befürchten.

Außer dem Fällungsmittel „Kupferoxydhydrat" für die Proteïnsubstanzen sind noch vorgeschlagen: Erhitzen der Extrakte mit Ferriacetat (Hoppe-Seyler und Schmidt-Mülheim), mit Bleihydroxyd unter Zusatz von etwas Bleiacetat (F. Hofmeister), Versetzen der Extrakte mit Bleiacetatlösung (Meißl, Sestini, Kellner u. A.); E. Schulze[3]) empfiehlt mehrere dieser Methoden gleichzeitig neben einander anzuwenden und auch den Stickstoff in dem durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreiten Filtrat des Niederschlages durch Eindampfen in Hofmeister'schen Glasschälchen ꝛc. zu bestimmen; ferner zur weiteren Charakterisierung der N-Verbindungen die Extrakte mit Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure (vergl. Lösungen am Schluß) zu versetzen, und den im Filtrat hiervon verbleibenden Stickstoff ebenfalls zu ermitteln. Statt Phosphorwolframsäure wird auch Tannin angewendet.

Durch Phosphorwolframsäure werden Albumosen, Pepton, Alkaloïde und Ammoniak gefällt, ferner: Betaïn, Hypoxanthin, Xanthin, Guanin, Vernin, Arginin, nicht aber die Amide (Asparagin, Glutamin, Leucin und Tyrosin ꝛc.).

Zur weiteren Trennung der nicht eiweißartigen N-Verbindungen empfiehlt E. Schulze[4]) Zusatz von salpetersaurem Quecksilber zu den vorher mit Bleiacetat behandelten Pflanzenextrakten, wodurch Asparagin, Glutamin, Allantoin, die Xanthinkörper und zum Teil auch Tyrosin gefällt werden; dieselben lassen sich nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff weiter durch ammoniakalische Silberlösung charakterisieren, wodurch Hypoxanthin, Xanthin und Guanin abgeschieden werden.

In den meisten Fällen genügt es indes, den Gesamt-N und den in Form von reinem Eiweiß (Proteïn) vorhandenen N zu bestimmen, während der in Form von Nichteiweißverbindungen vorhandene N aus der Differenz angenommen wird. Sollen letztere jedoch näher charakterisiert werden, so verfährt man nach dem zuerst von R. Sachsse[5]) angegebenen Verfahren, indem man erst das Ammoniak, dann den Amid- und Säureamid-Stickstoff bestimmt.

β. Trennung der nichteiweißartigen N-Verbindungen.

Hierbei ist in erster Linie zu beachten, daß man wegen der leichten Zersetzbarkeit der Pflanzenextrakte recht rasch arbeiten und das Extrahieren so vornehmen muß, daß sich nicht durch die Art des Extrahierens Zersetzungsprodukte bilden, welche die Resultate fehlerhaft beeinflussen.

O. Kellner hat vorgeschlagen, die Pflanzensubstanzen statt mit Wasser mit 30 bis 40 grädigem Weingeist unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure mit aufgesetztem Rohr $1\frac{1}{4}$—$1\frac{1}{2}$ Stunden zu kochen, nämlich 10 g fein gepulverte Substanz mit 300 cc dieses Weingeistes, nach dem Erkalten dieses Extraktes zu filtrieren, von dem Filtrat einen aliquoten Teil im Wasserbade einzudampfen, mit Wasser aufzunehmen ꝛc.

Will man mit Wasser extrahieren, so empfiehlt es sich, zunächst (2 mal) 1 Stunde lang mit kaltem Wasser (etwa das 10fache der Substanz) zu digerieren[6]), mit Hülfe

---

[3]) Landw. Versuchsst. Bd. 26. S. 213.

[4]) Vergl. Landw. Versuchsst. Bd. 26. S. 213, Bd. 27. S. 449 u. Bd. 33. S. 89 u. 124.

[5]) R. Sachsse: Die Chem. u. Physiologie d. Farbstoffe, Kohlehydrate ꝛc. Leipzig 1877. S. 256.

[6]) Das Asparagin zersetzt sich nämlich schon beim Kochen der wässerigen Lösung.

Digitized by Google

der Saugpumpe zu filtrieren und noch 1 mal mit der 10fachen Menge Wasser auszukochen. Die Filtrate werden zusammengegeben, rasch durch Kochen von Eiweiß befreit, filtriert und das Filtrat auf ein geringeres Volumen eingedunstet; um den störenden Einfluß von etwa vorhandenem Pepton und intermediären Eiweißzersetzungsprodukten zu vermeiden, säuert man mit Schwefelsäure an, fällt mit Phosphorwolframsäure, filtriert, bringt das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen und nimmt hiervon zu den einzelnen Bestimmungen aliquote Teile.

Das Prinzip der weiteren Bestimmung und Trennung der amidartigen Verbindungen beruht darauf, daß die Amidosäuren, bei denen innerhalb des Radikals Wasserstoff durch die Amidogruppe (NH_2) ersetzt ist, mit salpetriger Säure gerade wie Ammoniak freies Stickstoffgas entwickeln, nach der Gleichung:

$$2\,C_2H_3(NH_2)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2\,HNO_2 = 2\,C_2H_3.OH\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2\,H_2O + 2\,N_2$$

Asparaginsäure + salpetrige Säure = Aepfelsäure + Wasser + Stickstoff.

In derselben Weise verhalten sich Leucin $= C_5H_{10}(NH_2)COOH$, welches bei dieser Behandlung Leucinsäure und freies Stickstoffgas entwickelt, und Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$.

Es entsprechen hiernach:

28 Teile gefundener N = 133 Asparaginsäure, = 131 Leucin, = 181 Tyrosin oder

1 Teil „ = 4,75 „ = 4,68 „ = 6,46 „

Die Amido-Säureamide, bei denen auch noch eine Hydroxylgruppe (OH) des Carbonyls durch eine 2te Amidogruppe (NH_2) vertreten ist, geben dagegen durch Behandeln mit salpetriger Säure nur die eine Hälfte des Stickstoffs in Form von freiem Gas ab, das an die Carboxylgruppe gebundene NH_2 wird in Ammoniak umgewandelt; die Umwandlung der letzteren Amidogruppe in Ammoniak kann durch Kochen mit einer beliebigen anderen verdünnten Säure z. B. Salzsäure geschehen; bei Asparagin entsteht dadurch Chlorammonium und Asparaginsäure, die sich dann beim Behandeln mit salpetriger Säure wie oben verhält; also:

$$C_2H_3.NH_2\begin{cases}CO.NH_2\\COOH\end{cases} + HCl + H_2O = C_2H_3.NH_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + NH_4Cl$$

Asparagin + Salzsäure + Wasser = Asparaginsäure + Chlorammonium.

Behandelt man letzteres Umsetzungsprodukt nach Austreiben des Ammoniaks durch Alkalien oder alkalische Erden, wie oben mit salpetriger Säure, so erhält man ebenfalls Äpfelsäure und freies Stickstoffgas, wobei 28 Teile des letzteren = 132 Teile Asparagin oder 1 Teil N = 4,71 Teile Asparagin. Man kann aber auch die Menge des in Form von Ammoniak abgespaltenen Stickstoffs ermitteln und daraus den Asparagingehalt berechnen (wobei 14 N = 132 Asparagin oder 1 N = 9,43 Teile Asparagin). Dieses zuerst von Sachsse angegebene Verfahren ist später von E. Schulze, O. Kellner, E. Kern, A. Emmerling, C. Böhmer u. A. geprüft und für die praktische Analyse ausgebildet.

Um mit Hülfe dieses Prinzips die amidartigen Verbindungen in den Pflanzen und deren Extrakten zu bestimmen, teilt man den obigen Extrakt in 3 gleiche Teile und verfährt wie folgt:

1. In der 1ten Portion bestimmt man das fertig gebildete Ammoniak.

Dieses kann entweder im Azootometer durch bromierte Natronlauge geschehen, wobei sich das Ammoniak (z. B. Salmiak) nach folgender Gleichung umsetzt:

$$2\,(NH_4Cl) + 3\,NaBrO + 2\,NaHO = 2\,N + 3\,NaBr + 2\,NaCl + 5\,H_2O.$$

oder aber durch Austreiben des Ammoniaks mit alkalischen Erden (Kalk oder Magnesia); letzteres Verfahren dürfte den Vorzug besitzen, weil A. Morgen gefunden hat, daß auch die Amid- und anderen N-Verbindungen der Pflanzenextrakte durch bromierte Natronlauge angegriffen werden.

Digitized by Google

Manche Chemiker ziehen für diesen Zweck Kalkmilch der Magnesia vor, weil sie bei phosphorsäurehaltigen Materialien die Bildung von schwer zerlegbarem Magnesium-Ammoniumphosphat befürchten.

Zur Austreibung des Ammoniaks durch Kochen mit gebrannter Magnesia kann man sich des Schlösing'schen oder eines Apparates von ähnlichem Prinzip bedienen; man bringt den Extrakt mit Magnesia in einen Kolben, verbindet diesen durch ein hohes, womöglich mit Kugel versehenes Glasrohr, um ein Übersteigen von Magnesia zu verhüten, mit einem fast wagerecht liegenden Liebig'schen Kühler, der am anderen Ende in luftdichter Verbindung eine U-förmige Vorlage mit titrierter Schwefelsäure enthält, wie bei einer Natronkalkverbrennung. Auch läßt sich die Austreibung des Ammoniaks durch Kalkmilch in der Weise bewirken, daß man nach C. Böhmer den Extrakt in einer Schale unter eine geräumige, auf einer geschliffenen Platte luftdicht schließende tubulierte Glasglocke bringt, die mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen geschlossen wird; durch die eine Öffnung geht ein mit Glashahn versehenes Trichterrohr bis in die Schale mit Extrakt, durch die andere ein rechtwinkelig gebogenes, ebenfalls mit Glashahn versehenes Glasrohr, das oben unter dem Pfropfen in der Glocke mündet; neben die Schale mit Extrakt setzt man in einiger Erhöhung eine andere mit titrierter Schwefelsäure, schließt die Glocke, läßt durch das Trichterrohr vorsichtig Kalkmilch in die untere Schale mit Substanz fließen, evacuiert mit der Wasserluftpumpe, läßt 3 Tage unter Erneuerung des Vacuums stehen und titriert zurück.

Ein ähnliches Verfahren hat A. Emmerling[7]) angegeben; er wendet ein unten conisch zulaufendes und mit Glashahn oder Bunsen'schem Ventil verschließbares Cylinderrohr an, welches seitlich mit einem starken Ansatzrohr versehen ist; an dieses wird luftdicht ein Kolben mit der betreffenden Substanz und Kalkmilch befestigt; das Cylinderrohr ist mit Glassplitter gefüllt, die mit salzsäurehaltigem Wasser getränkt sind. Das Cylinderrohr ist oben mit einem Pfropfen geschlossen, durch welchen ein rechtwinkelig mit Hahn versehenes Glasrohr zu einer Wasserluftpumpe führt; nach Beschickung des Apparates wird durch letztere evacuiert, 3 Tage stehen gelassen, die Salzsäure und salmiakhaltige Flüssigkeit in eine Schale gespült, mit Platinchlorid zur Trockne verdampft und das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmt.

Diese Art der Ammoniakbestimmung durch Herstellung eines Vacuums läßt sich in der mannigfaltigsten Weise abändern; sie hat vor der ersten auch den Vorzug, daß sie gestattet, die Pflanzensubstanzen als solche zu verwenden. A. Longi wendet statt der Kalkmilch, Magnesiamilch bei 38—40° C. im luftleeren Raum an, während E. Boßhard mit überschüssiger Phosphorwolframsäure versetzt und den Niederschlag, in welchen auch das Ammoniak übergeht, mit Magnesiamilch destilliert oder mit Kalkmilch in der Kälte behandelt.

2. Die 2te Portion dient zur Bestimmung des fertig gebildeten Ammoniaks + des Säureamidstickstoffes (Asparagin ꝛc.). Man kocht zu dem Zweck diesen Teil des Extraktes $1^1/_2$—2 Stunden mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure (auf 100 cc Extrakt 7—8 cc conc. Salzsäure oder 2—2,5 cc conc. Schwefelsäure), läßt erkalten und bestimmt die Menge Ammoniak nach den unter 1 angegebenen Methoden.

Die Differenz zwischen dem unter 1 in Form von fertig gebildetem Ammoniak und dem jetzt nach Kochen mit Säure gefundenen Ammoniak-Stickstoff giebt uns die Menge von Säureamidstickstoff.

3. Die 3te Portion wird zur Bestimmung des in Form von Amidosäuren vorhandenen Stickstoffs benutzt.

Da sich die Säureamide durch keine Fällungsmittel von den Amidosäuren trennen lassen, so kocht man auch diese Portion wie unter 2 zuerst mit verdünnten Säuren, verdampft dieselbe alsdann unter Zusatz von Kalkmilch, oder Magnesia oder Alkalien

[7]) Landw. Versuchsstation. Bd. 24. S. 129.

Digitized by Google

zur Trockne, um das störende Ammoniak auszutreiben und behandelt diesen Rückstand mit salpetriger Säure. Zu dem Zweck wendet man salpetrigsaures Kalium[8]) an, indem man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Schwefelsäure ansäuert. Da sich hierbei neben freiem Stickstoffgas noch Stickoxydgas (NO) entwickelt, so bietet die gasvolumetrische Bestimmung einige Schwierigkeit. Man benutzt zur Beseitigung des Stickoxyds meistens Eisenvitriol und Sauerstoff. Diese Methode bietet aber wegen der gleichzeitig vorhandenen Kohlensäure verschiedene Übelstände; C. Böhmer[9]) hat sich daher als Absorptionsmittel bzw. Oxydationsmittel für das Stickoxyd des übermangansauren Kaliums in alkalischer Lösung[10]) bedient, welche den großen Vorzug besitzt, daß sie gleichzeitig die vorhandene Kohlensäure entfernt.

Das von C. Böhmer angewendete Verfahren verdient wegen seiner Einfachheit und Sicherheit vor allen anderen in Vorschlag gebrachten Methoden dieser Art den Vorzug und möge daher hier wiedergegeben werden:

A ist ein mit verdünnter HCl gefüllter hoher Standcylinder. In demselben befindet sich ein mit Marmorstücken gefülltes nicht zu enges, unten etwas verjüngtes, auf beiden Seiten offenes Glasrohr. Dasselbe ist oben mit einem durchbohrten Kork verschlossen und mittelst eines darin geschobenen Glasröhrchens nebst Gummischlauch

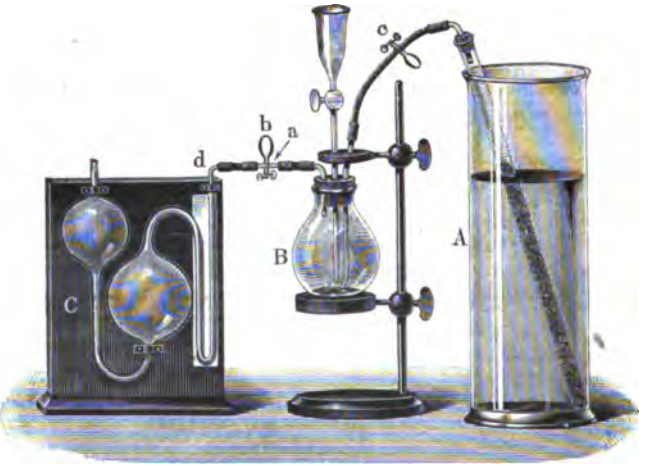


Fig. 22.

mit dem Reagierkölbchen B verbunden. In dem weiten Hals des letzteren sitzt luftdicht ein 3fach durchbohrter Kork, in dessen einer Öffnung ein bis an den Boden reichendes, unten spitz ausgezogenes Röhrchen steckt, das mit dem CO_2-Entwickelungs-Apparat in Verbindung steht. Durch die zweite Öffnung führt ein langhalsiger Scheide-

[8]) Um das Kaliumnitrit von dem fast stets vorhandenen Carbonat zu reinigen, empfiehlt U. Kreusler die conc. Lösung des ersteren mit Calciumnitrat zu versetzen, so lange noch ein Niederschlag entsteht; letzterer — anfänglich voluminös — wird durch gelindes Erwärmen krystallinisch und bald filtrierbar. Man hat dann statt des Carbonats Kaliumnitrat neben etwas Calciumnitrat in Lösung; diese Nitrate sind aber nicht störend.

[9]) Landw. Versuchsst. Bd. 29. S. 247.

[10]) Auch durch Chromsäure wird Stickoxyd rasch und vollständig absorbiert bzw. oxydiert, ist aber für diese Bestimmung nicht so geeignet, weil sie sich nicht in alkalischer Lösung zur gleichzeitigen Entfernung der CO_2 anwenden läßt.

Digitized by Google

trichter, und durch die dritte ein rechtwinklig gebogenes Rohr, das dicht unter dem Kork abschneidet. Auf diesem Glasrohr sitzt ein in seiner Mitte bei a durchschnittener Gummischlauch, dessen Schnittfläche mit Hülfe eines hineingeschobenen, eng anschließenden Glasröhrchens wieder verbunden ist. Über diesem Glasrohr klemmt einstweilen der Quetschhahn b. Das andere Ende des Gummischlauches kann mit der Hempelschen[11]) Pipette C verbunden werden, einer sogenannten „einfachen Absorptionspipette", deren größere, ungefähr 150 cc fassende Kugel mit einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali gefüllt ist. Letztere Lösung wird in der Weise bereitet, daß man eine für den Gebrauch hinreichende Menge Wasser mit einem Überschuß von übermangansaurem Kalium und pro 100 cc mit einigen Grammen Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt und unter zeitweiligem Umrühren kurze Zeit stehen läßt.

Zum Zwecke der Analyse wird die schwach alkalische Substanz nebst einigen Grammen salpetrigsauren Kaliums in das Kölbchen B gebracht, dieses nötigenfalls bis zur Hälfte mit Wasser aufgefüllt, der Kork fest aufgesetzt und Kohlensäure hindurchgeleitet. Ist nach einigen Minuten die Luft ausgetrieben, so stellt man durch Zuschrauben des Hahnes c die Entwickelung fast ganz ab und verbindet durch Neigen die Absorptionspipette so mit dem Gummischlauch vor dem Quetschhahn, daß keine Luft in die Capillare d tritt. Hierauf stellt man die Kohlensäureentwickelung ganz

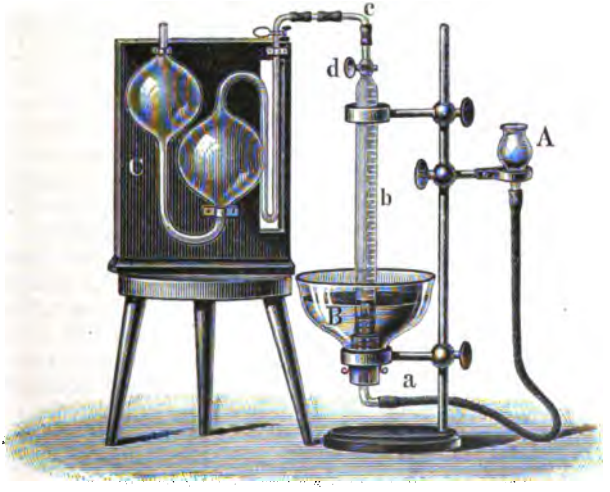


Fig. 23.

ab, läßt durch den Scheidetrichter in kleinen Zwischenräumen einige Tropfen 1 : 3 verdünnter Schwefelsäure nach B fließen und befördert durch Schütteln von B und C die Gasentwickelung bzw. Absorption[12]). Ist man sicher, daß nach kräftigem Umschütteln die Entwickelung zu Ende ist, so füllt man das Reagierkölbchen bis dicht unter den Kork mit Wasser auf, läßt noch einige Blasen Kohlensäure hindurchstreichen, zieht den Gummischlauch ein wenig von a ab, klemmt ihn mit dem Quetschhahn b zu und zieht ihn hierauf ganz ab. Nachdem man das Gas mit der Flüssigkeit in der Absorptionspipette noch einmal tüchtig durchgeschüttelt hat, verbindet man letztere

[11]) Neue Methoden zur Analyse der Gase. Braunschweig 1880. S. 17.

[12]) Die Verbindung von B und C kann auch mit einem einzigen Schlauch hergestellt werden, obige Einrichtung gestattet jedoch, die Flüssigkeit in der Absorptionspipette stark zu schütteln, ohne das Reagierkölbchen vom Stativ zu ziehen.

Digitized by Google

mittelst eines Capillarrohrs mit einer Hempel'schen[13]) „einfachen Gasbürette", saugt das Gas in die Bürette und liest unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln ab. Steht eine solche Bürette nicht zur Verfügung, so verbindet man die Absorptionspipette in der unten beschriebenen Weise mit dem von Schmidt[14]) für Stickstoffbestimmungen angegebenen Apparat. Derselbe ist sehr leicht zu handhaben; als Meßbürette genügt zur Not eine gewöhnliche calibrierte Bürette mit Quetschhahnverschluß. Nachdem man letztere durch Heben oder Senken des eisernen Ringes a Fig. 23 mit der auf einem Schemel stehenden Absorptionspipette in gleiche Höhe gebracht hat, wird der Quetschhahn an dem die Capillare abschließenden Gummischlauch ein wenig gelüftet und durch Neigen der Pipette die Flüssigkeit bis zur oberen Mündung des Gummischlauches getrieben. Derselbe wird hierauf mit 2 Fingern der linken Hand abgeklemmt, der Quetschhahn mit der Rechten über das Capillarrohr zurückgeschoben und der Gummischlauch mit der rechtwinkligen Capillare c verbunden, deren anderer Schenkel mit einem Gummischlauch an der oberen Mündung der Meßbürette befestigt ist. Diese wie die Capillare sind vorher durch Heben des Ballons bzw. Glasstückes A mit dem in b befindlichen Wasser gefüllt worden. Durch Heben von A und Öffnen des Hahnes d treibt man etwaige in der Capillare der Kugelpipette befindliche Gasblasen in die Kugel, bringt sie durch Schütteln zur Absorption und saugt darauf durch Senken des Ballons A das Gas in die Meßbürette. Sollte es vorkommen, daß man infolge zu starker Gasentwickelung Grund hätte, an der Brauchbarkeit des in der Pipette befindlichen Absorptionsmittels zu zweifeln, so füllt man dieselbe mit frischer Lösung, treibt nach geschehener Verbindung mit b das Gas nochmals in die Kugel zurück, schüttelt und saugt es in die Meßbürette.

Die auf diese Weise gefundene Menge Stickstoff ergiebt also den in Form von fertig gebildeten Amidosäuren (Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure ꝛc.) + den Stickstoff der durch Kochen aus den Säureamiden gebildeten Amidosäuren; indem man daher den für die Säureamide unter 2 gefundenen Stickstoff von diesem abzieht, erhält man die Menge des in Form von Amidosäuren vorhandenen Stickstoffs.

U. Kreusler[15]) hat gefunden, daß die Amidoverbindungen durch salpetrige Säure nicht gleichmäßig zersetzt werden; Asparaginsäure z. B. zersetzt sich glatt, Asparagin dagegen spaltet Ammoniak ab, welches von salpetriger Säure nur in wechselnden Mengen, niemals aber vollständig zersetzt wird. Letzteres gelingt vollkommener durch Erhitzen mit salpetriger Säure, indes bedürfen die einzelnen Amidoverbindungen eines verschieden langen Erhitzens, um annähernd richtige Resultate zu liefern[16]). Kreusler hat für seine Versuche einen besonderen Apparat angewendet und hält auch den zur Beseitigung des Stickoxyds zuerst empfohlenen Eisenvitriol für zweckmäßig; ich muß jedoch bezüglich der Einzelheiten dieses Apparates auf das Original verweisen.

Durch vorstehende Bestimmungsweise erhält man daher

a) den Ammoniakstickstoff,

b) den Amido-Säureamidstickstoff (aus der Differenz 2—1),

c) den Amidosäurestickstoff (aus der Differenz 3—2).

Addiert man diese 3 Größen, so ist die Summe nach C. Böhmer und E. Kern meistens kleiner, als sich aus der Differenz von Gesamt-N minus Protein-N für die löslichen Stickstoffverbindungen ergiebt; es folgt hieraus, daß in den Pflanzen neben

---

[13]) l. c. S. 9.

[14]) Journ. f. praktische Chemie. 24, 444.

[15]) Landw. Versuchsst. Bd. 31. S. 277.

[16]) A. Emmerling (Landw. Versuchsst. Bd. 32. S. 446) konnte mit Hülfe seines Apparates (im Vacuum) Ammoniumsulfat auch in der Kälte durch Kaliumnitrit und Essigsäure in 80 Min. vollständig zerlegen.

Digitized by Google

vorstehenden 3 Verbindungsformen noch andere lösliche N-Verbindungen vorhanden sind.

4. Bestimmung der Salpetersäure.

Für die Bestimmung der Salpetersäure in den Pflanzensäften nach Concentration unter Zusatz von Kalkmilch sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht; sie beruhen auf dem Prinzip, daß die Salpetersäure durch Eisenchlorür und rauchende Salzsäure in Stickstoffoxyd (NO) übergeführt und letzteres ermittelt wird. Das ist bald durch gasvolumetrische Messung desselben, bald durch Wiederüberführen desselben in Salpetersäure und Titration der letzteren geschehen. Am zweckmäßigsten ist die Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege, wobei man die der Berechnung anhaftenden Unbequemlichkeiten nach dem Verfahren von P. Wagner (vergl. S. 157) dadurch umgehen kann, daß man unter gleichen Bedingungen Kontrollbestimmungen mit einer bestimmten Menge reinen Salpeters nebenher ausführt und die erhaltenen Gasvolumina mit einander vergleicht.

Einfach und sicher gelingt auch die Bestimmung der Salpetersäure, wenn man sich des von C. Böhmer vorgeschlagenen Absorptionsmittels für Stickstoffoxyd, der Chromsäure, bedient und das Stickoxyd durch Gewichtsanalyse bestimmt.

Zu dem Zweck ergänzt man den in Fig. 22 angegebenen Apparat in der Weise, daß man den Kolben B statt mit der Hempel'schen Absorptionskugel mit einer U-förmigen Vorlage verbindet, die mit wenig Lösung von kohlensaurem Natrium (etwa 5—10 cc) gefüllt ist und in ein Gefäß mit kaltem Wasser hängt, um einerseits mitgerissene Salzsäure, andererseits den größten Teil Wasser aus dem entwickelten Gas zu entfernen. An diese U-Röhre schließt sich zur vollständigen Entfernung des Wassers ein Chlorcalciumrohr und hieran ein Liebig'scher Kaliapparat, der mit 10—15 cc einer 12 procentigen Salpetersäure gefüllt ist, in der man 12 g Chromsäure aufgelöst hat; der Kaliapparat wird mit einem Chlorcalciumrohr geschlossen, welches das aus der Chromsäurelösung mitgerissene Wasser zurückhält Beide, der mit Chromsäure gefüllte Kaliapparat und dieses letzte Chlorcalciumrohr werden (wie bei einer Elementaranalyse) gewogen; dann giebt man den unter Zusatz von Kalkmilch eingeengten und filtrierten Pflanzenextrakt in das Kölbchen B, öffnet den Quetschhahn b und leitet so lange Kohlensäure durch den Apparat, bis alle Luft ausgetrieben ist; hierauf läßt man durch das Trichterrohr Eisenchlorür und sehr starke Salzsäure zufließen, stellt die Kohlensäureentwickelung bis auf ein Minimum ab, erwärmt das Kölbchen B zum Kochen, leitet, nachdem alles Stickoxyd ausgetrieben ist, noch eine kurze Zeit Kohlensäure und schließlich nach Aufhebung der Verbindung zwischen A und B mittelst eines Aspirators Luft durch.

Die Gewichtszunahme von dem Kaliapparat und dem letzten Chlorcalciumrohr giebt die Menge des entwickelten Stickoxyds und hieraus berechnet sich durch Multiplication mit 1,8 ($60\ N_2O_2 : 108\ N_2O_5$) die gesuchte Menge Salpetersäure.

Amidosubstanzen als solche sind, selbst wenn sie in erheblicher Menge vorhanden und von sonstigen organischen Stoffen (wie Zucker ꝛc.) begleitet sind, nach U. Kreusler ohne merklichen Einfluß auf die Resultate.

c. Bestimmung der verdaulichen Stickstoffsubstanz bzw. des unverdaulichen Nucleïns.

Für die Bestimmung des verdaulichen Anteiles der N-Verbindungen bzw. des unverdaulichen Nucleïns auf künstlichem Wege hat A. Stutzer[17]) folgendes Verfahren ausgearbeitet:

[17]) Journ. f. Landw. 1880. Bd. 28. S. 201, 1881. Bd. 29. S. 475, ferner Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 9. S. 211. Bd. 11. S. 207 u. 537, ferner Landw. Versuchsstationen Bd. 36. S. 321 u. Bd. 37. S. 107.

Digitized by Google

α. **Behandlung mit künstlichem Magensaft.** 2 g der sehr fein gepulverten, durch ein 1 mm Sieb gebrachten Substanz werden vorher in einem Extraktionsapparat 5—6 Stunden mit Äther vollständig entfettet, nach dem Entfetten getrocknet, sodann mit Hülfe eines Messers oder einer Federfahne verlustlos in ein $^1/_2$ l fassendes Becherglas gebracht, mit 250 cc Magensaft (vergl. unter Lösungen Nr. 17a am Schluß) übergossen und 24 Stunden lang — meistens genügen 10—12 Stunden — bei 37 bis 40° C. erwärmt, indem man gleichzeitig in den ersten Stunden und zwar in Zwischenräumen von ungefähr 1 Stunde je 2,5 cc einer 10%igen Salzsäure (also jedesmal 0,1% HCl) unter Umrühren hinzufügt, bis der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure auf 1% gestiegen ist[18]). Die Erwärmung kann in einem Wasser- oder Luftbade von obiger Temperatur erfolgen. Die so digerierte Masse wird in der Regel durch ein Asbestfilter filtriert; man legt in einen Glastrichter einen aus Messingdrahtgewebe hergestellten Conus, darauf wenig grobfaserigen und zuletzt geschlemmten, feinen Asbest; für schleimige Substanzen, wie Leinkuchenmehl verwendet man besser ein Faltenfilter von ausgewaschenem Filtrierpapier.

β. **Behandlung mit alkalischem Pankreassaft.** Der Rückstand von der Magensaft-Verdauung wird samt dem Asbestfilter bzw. samt zerschnittenem Papierfilter mit 100 cc alkalischem Pankreassaft (vergl. unter Lösungen Nr. 17b am Schluß) in ein Becherglas gespült und damit ca. 6 Stunden unter bisweiligem Umrühren bei 37—40° C. digeriert; dann wird filtriert, mit Wasser gut ausgewaschen, das Filter nebst Inhalt getrocknet und nach Kjeldahl (S. 150) auf Stickstoff untersucht.

Den Stickstoff des Filters (bzw. der 2 Filter), welcher bei Schleicher-Schüll pro Filter von 11—12 cm Durchmesser 0,05—0,10 mg beträgt, kann man in Abzug bringen.

Vielfache vergleichende Versuche am Tier und durch künstliche Verdauungsflüssigkeiten besonders an den Versuchsstationen Göttingen[19]), Möckern und Hohenheim[20]) haben ergeben, daß durch Behandlung mit künstlichen Verdauungsflüssigkeiten einerseits mehr Proteïnsubstanz gelöst wird, als beim Thierversuch (wenigstens mit Rauhfutter) nach der Differenz Futter minus Kotstickstoff wirklich verdaulich erscheint, daß andererseits die durch künstlichen Magensaft gelösten N-Verbindungen sich auch qualitativ nicht vollständig mit jenen decken, die dem natürlichen Verdauungsproceß verfallen, indem z. B. der durch künstliche Verdauung gefundene Nuclein-N am Tier sich nicht vollständig als unverdaulich erweist.

Auch wurden, wenngleich in den meisten Fällen vollständige Übereinstimmung herrschte, in anderen Fällen sehr abweichende Resultate erhalten.

R. Niebling[21]) hält ebenfalls die Bedenken gegen die Stutzer'sche Methode

[18]) Bei Anwendung von 400 cc Magensaft (mit 0,2 % HCl) wird etwas weniger als auf obige Weise verdaut; auch muß dann mindestens 24 Stunden erwärmt werden, während bei Anwendung von 250 cc Magensaft mit Anreicherung der Salzsäure bis zu 1% schon eine 10stündige Erwärmung genügt. Läßt man nach dem saueren Magensaft alkalische Pankreaslösung auf 2 g Substanz einwirken, so scheint es gleichgültig zu sein, ob man wie oben verfährt oder von Anfang an nur 400 cc Magensaft mit 0,2 % Salzsäure verwendet.

[19]) Chm. Ztg. 1882 Nr. 70; Journ. f. Landw. 1883. Bd. 31. S. 221 u. 343; 1886. Bd. 34 S. 439; ferner Landw. Versuchsst. 1887. Bd. 34 S. 456.

[20]) Tageblatt der deutschen Naturforscher u. Aerzte in Wiesbaden. 1887. S. 362.

[21]) Landw. Jahrbücher 1890. S. 149.

Digitized by Google

für gerechtfertigt und glaubt ihr nur einen conventionellen Werth beilegen zu dürfen. Nach seinen Versuchen kann man die Pepsinverdauung durch vorheriges Kochen mit verdünnter Salzsäure umgehen, indem man 2 g Substanz mit 150 cc 0,2 %iger Salzsäure bis zum beginnenden Sieden erhitzt, die Flüssigkeit mit conc. Sodalösung — ein geringer Ueberschuß ist ohne Bedeutung — neutralisiert und darauf mit 50 cc des nach Stutzer bereiteten Pankreasextraktes, der vorher durch 1 g wasserfreies Natriumcarbonat alkalisch gemacht wird, weiter behandelt.

3. Bestimmung des Fettes.

a) Bestimmung des Rohfettes (bzw. Ätherextraktes). 5 oder 10 g der gemahlenen oder gut gepulverten Substanz werden in eine aus Fließpapier hergestellte Patrone gebracht, welche in der Weise hergestellt wird, daß man um ein cylindrisches Holzstück, dessen Durchmesser 4 mm geringer ist als die Weite des Extraktionscylinders, ein Stück Filtrierpapier 2 mal herumrollt, über die ebene Basis des Holzcylinders ein dem Durchmesser desselben entsprechendes Stück der gebildeten Rolle hervorstehen läßt, dieses ähnlich, wie man ein Paket schließt, umbiegt und den gebildeten Boden der Hülse durch kräftiges Aufdrücken ebnet. Hat man die Substanz eingefüllt, so schließt man die obere Öffnung der Hülse ebenfalls durch Umbiegen oder dadurch, daß man entfettete Baumwolle in dieselbe schiebt und die Substanz vollständig bedeckt.

Die so mit Substanz beschickte Hülse wird 2—3 Stunden im Wasserdampftrockenschrank bei 95° C. getrocknet, dann in einen Soxhlet'schen Fettextraktionsapparat gebracht (vergl. Fig. 24 folgende Seite) und 4—6 Stunden mit wasserfreiem Äther extrahiert.

Das Vortrocknen der Substanz darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst unter Umständen eine Zersetzung des Fettes eintreten kann.

Substanzen mit trocknenden Fetten wie Leinkuchen, Leinmehl, Mohnkuchen ꝛc. werden zweckmäßig wegen der leichten Verharzung in sauerstoffhaltiger Luft, im Leuchtgas- oder Wasserstoffstrome 1 Stunde bei 100° C. getrocknet[22]).

Leicht zusammenbackende (zucker- und dextrinreiche) Substanzen werden mit geglühtem Sande vermengt, getrocknet, zerrieben, nach 2stündigem Extrahieren mit Äther wieder herausgenommen, getrocknet, abermals zerrieben, in dieselbe Patrone zurückgebracht und weiter mit Äther extrahiert.

Aus dem vorher tarierten, die Ätherfettflüssigkeit enthaltenen Kölbchen wird der Äther durch Destillation entfernt, der Kolben im Dampftrockenschranke während 1—2 Stunden getrocknet und zurückgewogen. Die Gewichtszunahme giebt die aus der angewendeten Substanz erhaltene Menge Fett an.

Der Ätherextrakt schließt außer eigentlichem Fett auch noch verschiedene andere Bestandteile ein, vorwiegend Farbstoffe aller Art (Chlorophyll) und organische Säuren ꝛc. Die Farbstoffe lassen sich zwar durch Behandeln der ätherischen Fettlösung mit gereinigter Tierkohle entfernen; diese absorbiert aber auch einen Teil des Fettes, so daß alsdann von letzterem zu wenig gefunden wird.

Zur Entfernung etwaiger Säuren kann man den Ätherextrakt mit kochend heißem Wasser durchschütteln, filtrieren und in den Wasserextrakten die Säure titrieren. Das rückständige Fett auf dem Filter wird nach dem Abtrocknen an der Luft mit warmem

[22]) O. Foerster (hat Landw. Versuchsst. 1890. Bd. 37 S. 57) mehrere Apparat-Einrichtungen angegeben, welche für Zwecke des Trocknens im Leuchtgasstrome dienen.

Digitized by Google

absoluten Alkohol und Äther gelöst, in ein vorher gewogenes Kölbchen filtriert, Alkohol und Äther verdunstet ꝛc. und wieder gewogen.

Dadurch, daß man den Ätherextrakt in wenig heißem Alkohol löst und erkalten läßt, kann man die wachsartigen Verbindungen und Kohlenwasserstoffe (Heu und Grünfutterstoffe) aus dem Ätherextrakt abscheiden; indes ist diese Trennungsmethode nicht scharf und haben sich die wachsartigen Verbindungen des Ätherextrakts ebenfalls als teilweise verdaulich erwiesen.

Fig. 24. Emmerling's Fettextractionsvorrichtung.

Ein von A. Emmerling und G. Loges construierter Fettbestimmungsapparat[23]) für 8 Soxhlet'sche Röhren (vergl. Fig. 24) verbindet mit dem Vorzug der Raumersparnis den einer bequemen Handhabung bei der Ausführung der Extraktion, da das ganze obere System des Apparates um die Axe des festen Stativs äußerst leicht drehbar ist. Die Stange des Stativs setzt sich mit verjüngtem Durchmesser in eine geschlossene centrale Hohlröhre des messingenen Kühlcylinders fort; der Apparat ruht vollkommen sicher auf der hierdurch gebildeten vorspringenden Kante, wobei aber erforderlich ist, daß der sehr massive Fuß des Stativs durch vier starke Schrauben auf der Tischplatte befestigt wird. Die Kühlröhren sind von Zinn und vereinigen sich oberhalb des Kühlcylinders in einen Ring, von welchem zwei seitliche Röhrchen sich abzweigen. Die eine ist verbunden mit einem kreisförmigen Chlorcalciumrohr von Glas, welches zur Abhaltung der atmosphärischen Feuchtigkeit von den Kühlröhren dient, die andere mit einem U-förmigen Kugelröhrchen, welches durch einen Tropfen Quecksilber verschlossen ist. Letzteres soll als Sicherheitsventil functionieren, für den Fall etwa die Chlorcalciumröhre sich verstopfen sollte.

Das Kühlwasser wird vermittelst einer centralen Röhre mit Trichter, welche sich durch eine angelötete Zinnröhre bis an den Boden des Apparats fortsetzt, in den Cylinder geleitet; der Wasserablauf erfolgt seitlich, wie aus der Figur ersichtlich ist, oder durch das feste Stativ selbst, welches durch Aushöhlung in eine Röhre verwandelt ist.

Die Kölbchen, welche den wasserfreien Äther enthalten, berühren einen Kupferteller mit Rand von 30 cm Durchmesser. Die Erhitzung geschieht durch einen Ringbrenner mit 8 kleinen Leuchtbrennern, von denen jeder einen Hahn besitzt. Da so-

[23]) Der Apparat kann durch Mechanikus Zwickert in Kiel bezogen werden.

Digitized by Google

wohl der Kupferteller, als der Ringbrenner mit Hülfe einer Muffel an der Stange des Stativs verstellbar sind, so wird auch hierdurch die Handhabung und Regulierung des Apparates erleichtert.

b) Bestimmung der Ranzigkeit des Futterstofffettes. Das Fett bzw. der Ätherextrakt mancher Futtermittel, so besonders der Ölkuchen, enthält nicht selten freie Fettsäuren, welche je nach dem Gehalt einen mehr oder weniger hohen Grad von Verdorbenheit anzeigen. Die Ermittelung des Gehaltes daran erfolgt nach dem Vorschlage von R. Heinrich in ähnlicher Weise wie bei Butter und Speisefetten.

Der gewogene Ätherextrakt wird in einem säurefreien Gemisch von gleichen Teilen Äther und absol. Alkohol gelöst und mit alkoholischer $^1/_{20}$ Normal-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert. Da Äther und absol. Alkohol unter Umständen geringe Mengen Säure enthalten, so führt man zur Kontrolle mit derselben Menge Äther-Alkohol, welche zur Lösung des Fettes dient, für sich allein eine blinde Bestimmung aus. Die pro 1 g Fett verbrauchte Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{20}$ Normal-Kalilauge dient zur Beurteilung des Gehaltes an freier Säure bzw. zur Beurteilung des Grades der Verdorbenheit. Nach R. Heinrich verbraucht z. B. 1 g Fett:

Bezeichnung der Futtermittel:	Zahl der untersuchten Proben:	Verbrauch an cc von $^1/_{20}$ Normal-Alkali-Lösung pro 1 g Fett: im Mittel	Schwankungen
Baumwollsaatkuchen	22	6,8	3,6—13,5
Baumwollsaatkuchenmehl	122	7,7	1,9—27,4
Bierträber	6	19,1	15,4—25,9
Cocoskuchen	70	33,9	2,4—77,3
Cocoskuchenmehl	4	50,9	42,6—58,1
Erdnußkuchen	195	40,3	8,1—69,1
Erdnußkuchenmehl	166	45,5	12,6—70,8
Erdnußkuchenschrot	12	50,4	34,2—60,9
Fleischmehl	4	37,6	16,7—57,3
Kleie, Roggen-	3	28,0	20,5—39,0
Kleie, Weizen-	9	28,1	15,6—33,6
Leinkuchen	21	5,0	3,1— 9,0
Malzkeime	4	27,9	18,9—32,6
Palmkuchen	14	15,0	7,4—21,1
Palmkernschrot	5	14,2	10,1—18,7
Rapskuchen	24	8,0	3,4—39,6
Rapskuchenmehl	3	27,6	3,3—50,9
Reisfuttermehl	45	42,3	11,0—57,5
Sesamkuchen	17	48,7	20,5—62,5
Sesamkuchenmehl	3	54,1	51,2—57,8
Sonnenblumensaatkuchen	6	4,0	3,2— 5,3
Sonnenblumensaatkuchenmehl	2	10,1	3,4—16,9

Köttstorffer (vergl. unter „Butter") drückt die Ranzigkeit der Fette durch die Anzahl Kubikcentimeter Normalalkali aus, welche zur Neutralisation von 100 g Fett erforderlich sind. Es bedeutet 1 Grad Ranzigkeit 1 cc verbrauchtes Normalalkali pro 100 g Fett.

Digitized by Google

E. Salkowsky[24]) und H. Nördlinger[25]) bestimmen die freien Fettsäuren in ähnlicher Weise durch Auflösen der Fette bzw. Öle in phenolphtaleinhaltiger Äther-Alkoholmischung, neutralisieren indes das Lösungsmittel jedesmal vor dem Gebrauch und berechnen die Acidität als freie Ölsäure.

1 cc Normalalkali = 0,282 g Ölsäure oder = 0,088 g Buttersäure oder 1 Gew.-Teil Natron (Na_2O) = 9,097 Gew.-Teile Ölsäure oder 2,839 Gew.-Teile Buttersäure.

H. Nördlinger bestimmte auf diese Weise in einer Anzahl notorisch reiner Ölkuchen den Gehalt an freier Ölsäure mit folgendem Resultat:

	Anzahl der untersuchten Proben	100 Teile Kuchen enthalten: Freie Fettsäuren			Gesamt-Fett			100 Teile Gesamtfett enthalten: Freie Fettsäuren		
		Min. Teile	Max. Teile	Mittel Teile	Min. Teile	Max. Teile	Mittel Teile	Min. Teile	Max. Teile	Mittel Teile
1. Rapskuchen	6	0,72	1,02	9,70	7,67	9,70	8,81	8,39	13,23	10,55
2. Mohnkuchen	10	3,72	6,68	5,66	8,92	10,34	9,63	43,70	70,70	58,89
3. Erdnußkuchen	20	0,37	4,92	1,42	5,70	12,47	7,65	6,45	39,42	18,62
4. Sesamkuchen	15	2,66	7,80	6,15	11,20	21,90	15,44	20,24	58,62	40,29
5. Palmkernkuchen	38	0,62	3,16	1,47	8,00	14,70	10,39	6,28	26,21	14,28
6. Palmkernmehl	1	—	—	1,55	—	—	18,68	—	—	8,29
7. Cocoskuchen	5	0,91	1,63	1,31	10,10	16,11	13,11	7,27	13,88	10,51
8. Leinkuchen	2	0,43	1,06	0,75	6,82	10,80	8,81	4,00	15,50	9,75
9. Ricinuskuchen	10	0,68	1,74	1,27	4,80	8,17	6,53	8,33	28,72	20,07

A. Stellwaag[26]) fand in dem Fett der Ölkuchen noch höhere Zahlen für den Gehalt an freien Fettsäuren, nämlich: Mohnkuchen 71,01 Proc., Sesamkuchen 73,06 Proc., Erdnußkuchen 86,96 Proc. 2c.

Sollen die Futtermittelfette auf freie Fettsäuren untersucht werden, so ist zu beachten, daß auch schon das Extraktionsmittel keine Säuren enthält; der gewöhnliche Äther reagiert sehr häufig sauer; man muß ihn daher entweder vor der jedesmaligen Extraktion neutralisieren oder man kann zu dem Zweck rectificierten Petroläther anwenden, welcher neuerdings sehr rein ohne höher siedende Bestandteile und säurefrei geliefert wird.

Im allgemeinen enthalten die Pflanzenfette an sich im natürlichen frischen Zustande mehr oder weniger freie Fettsäuren; es hält daher schwer, aus dem Gehalt der Futtermittel- (der Ölkuchen-) Fette an freien Fettsäuren einen sicheren Schluß für die Frage der Verdorbenheit oder Unverdorbenheit zu ziehen. Jedenfalls sind noch umfangreichere Untersuchungen darüber erforderlich, innerhalb welcher Grenzen der Gehalt der einzelnen Fette an freien Fettsäuren im frischen natürlichen Zustande schwankt, ehe diese Untersuchungsmethode volle Sicherheit gewährt.

4. Die in Wasser löslichen Stoffe bzw. die stickstofffreien Extraktstoffe (oder Kohlehydrate).

Die sog. N-freien Extraktstoffe oder Kohlehydrate umfassen die mannigfachsten chemischen Verbindungen in den Futtermitteln, nämlich: Stärke,

[24]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887. Bd. 26. S. 574.
[25]) Ebendort 1889. Bd. 28 S. 183 u. Bd. 29 S. 6.
[26]) Landw. Versuchsst. Bd. 37. S. 135.

Digitized by Google

Gummi, Dextrin, Rohr- und Traubenzucker, Pflanzenschleime, Pflanzensäuren, Pectin-, Bitter- und Farbstoffe 2c.

Für gewöhnlich werden diese aus der Differenz berechnet, indem man Wasser, Rohprotein, Rohfett, Holzfaser und Asche addiert und die Summe von 100 abzieht.

Falls eine nähere Bestimmung einer der gut charakterisierten chemischen Verbindungen erforderlich ist, stellt man zunächst einen wässerigen Extrakt her und verfährt wie folgt:

10—20 g des zu extrahierenden Materiales werden in einer Kochflasche 8—10 mal mit je 200—300 cc Wasser, bei Rauhfuttermitteln die ersten 3 Male im Wasserbade bei 50° C. und sodann in der Siedhitze bei Körnern und stärkereichen Stoffen in der Kälte jedesmal eine halbe Stunde behandelt, unter steter Erneuerung des verdunsteten Wassers. Nach jedesmaligem Kochen wird die Flüssigkeit rasch vom Rückstand getrennt, schließlich die sämtlichen Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und alsdann durch große Faltenfilter, die man durchstößt und erneut, sobald sie nicht mehr rasch durchlaufen lassen, oder besser mit Hülfe der Bunsen'schen Pumpe möglichst schnell filtriert.

Es ist besonders wichtig, daß nach dem jedesmaligen Behandeln mit Wasser die Trennung der Flüssigkeit von dem Rückstande recht schnell erfolgt und überhaupt die ganze Operation des Extrahierens an einem Tage vollendet wird, weil man sonst, zumal im Sommer, Gefahr läuft, den Extrakt verschimmeln zu sehen, bevor man die weitere Verarbeitung desselben vornehmen kann. Eine wesentliche Beschleunigung der Filtration läßt sich durch Anwendung der bekannten Wasserstrahlenpumpe erzielen. Auch kann man in ähnlicher Weise wie bei der Ätherextraktion oder bei der Bestimmung der Holzfaser verfahren, oder endlich die wässerige Flüssigkeit durch ein Heberrohr absaugen, welches einen trichterförmigen, mit Falzfiltern versehenen Ansatz besitzt. Die weitere Verarbeitung des wässerigen Extraktes ist sofort vorzunehmen; wenn dieselbe ausnahmsweise verschoben werden muß, so hat man die Extraktflüssigkeit in der heißen Jahreszeit an einem kühlen Orte, im Keller oder in einem Eisschranke aufzubewahren.

Die Menge der in Wasser löslichen Stoffe kann man direkt (durch Eindampfen eines aliquoten Teiles des wässerigen Auszuges) oder auch indirekt in der Weise berechnen, daß man den Extraktionsrückstand auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter sammelt, bei 105 bis 110° C. trocknet und wägt.

Angenommen, es sollen 20 g Heu zur Extraktion mit Wasser verwendet sein, dieses soll ursprünglich 14,35 Proc. Wasser enthalten haben, während nach der Extraktion 13,225 g wasserfreier Rückstand verbleiben.

Die angewendeten 20 g Heu enthalten wasserfreie Substanz (Trockensubstanz) $\frac{85{,}65 \times 20}{100} = 17{,}13$ g; davon sind nach der Extraktion mit Wasser verblieben 13,225 g, also von 100 Heu:

$\frac{13{,}225 \times 100}{17{,}13} = 71{,}36$ Proc. in Wasser unlöslich, also sind 28,64 Proc. Heubestandteile gelöst.

Digitized by Google

Hat man den Extraktionsrückstand wegen seiner voluminösen Beschaffenheit nicht vollständig ausgetrocknet und gewogen, sondern an der Luft oder bei 50—60° C. abgetrocknet, dann gewogen und in einer kleineren Mischprobe dieses sog. lufttrocknen Rückstandes das noch vorhandene Wasser bei 105—110° C. bestimmt, so berechnet man hieraus erst die Menge des wasserfreien Extraktionsrückstandes und daraus die Menge der gelösten Stoffe. Angenommen, es seien 14,181 g lufttrockner Extraktionsrückstand verblieben und dieser habe in einer kleineren Mittelprobe noch 6,75 Proc. Wasser ergeben, so beträgt die Menge des wasserfreien Extraktionsrückstandes $\frac{93{,}25 \times 14{,}181}{100} = 13{,}224$ g und darnach wie vorhin die Menge des von 100 Heu verbleibenden unlöslichen Rückstandes $\frac{13{,}224 \times 100}{17{,}13} = 71{,}36$ Proc.

Diese indirekte Bestimmung der in Wasser löslichen Stoffe verdient vielfach den Vorzug vor der direkten, weil sich der wässerige Pflanzenextrakt als solcher sehr leicht zersetzt, und weil andererseits durch Eindampfen und Trocknen des wässerigen Auszuges verschiedene Bestandteile sich verflüchtigen, also leicht zu wenig lösliche Extraktstoffe gefunden werden.

Im übrigen hat man in der direkten Bestimmung der Extraktstoffe eine Kontrolle und man verfährt zur Trennung und Charakterisierung der in Wasser gelösten Stoffe wie folgt:

a) Trockensubstanz-, Extrakt- und Aschebestimmung.

Ein bestimmtes Volumen des Auszuges, etwa 4 g Substanz entsprechend, werden in einer Platinschale vom Wasser nahezu befreit, alsdann im Dampftrockenschranke bei 100° C. bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung der Mineralstoffe wird der getrocknete Extrakt vorsichtig eingeäschert und die Schale mit den kohlenfreien Salzen gewogen. Eine Bestimmung der einzelnen Mineralstoffe geschieht (evt. unter Anwendung von mehr Auszug) nach den unter Kapitel „Pflanzenasche" S. 204 angegebenen Methoden.

b) Lösliche Stickstoffverbindungen.

Ein aliquoter Teil des Extraktes, 2—3 g entsprechend, wird in einem, etwa 3 g gebrannten Gyps enthaltenen Hoffmeister'schen Schälchen zur Trockne verdampft, Schälchen mit Inhalt gröblich gepulvert und nach Kjeldahl verbrannt. Die Trennung und Bestimmung der einzelnen N-Verbindungen erfolgt nach Nr. 2 b β S. 213.

c) Bestimmung der löslichen Kohlehydrate.

Ein fernerer Teil des wässerigen Auszuges wird in einer Porzellanschale bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft, der Rückstand unter Reiben mit einem Pistill 2 mal mit je 100 cc Weingeist von 90 Vol. % aufgenommen, die Flüssigkeit filtriert und der Weingeist abdestilliert. Nachdem bis zur zähflüssigen Consistenz eingedampft ist, wird abermals mit Spiritus versetzt, filtriert, wiederum der Spiritus abgedampft und nun die Flüssigkeit mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht.

Digitized by Google

Die Hälfte derselben dient zur Bestimmung des Traubenzuckers, die andere Hälfte zur Bestimmung des Rohrzuckers. Bei der Verdünnung ist darauf zu achten, daß die Lösungen nur bis zu 1% Zucker enthalten.

α) Bestimmung des Traubenzuckers (Invertzuckers, Maltose).

Die Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten kann entweder auf maßanalytischem oder auf gewichtsanalytischem Wege erfolgen.

Die maßanalytische Methode ist von Fehling eingeführt, von Soxhlet[27]) berichtigt und modificiert worden.

1. Maßanalytische Methode nach Soxhlet.

Man bringt 25 cc Kupferlösung und 25 cc der alkalischen Seignettesalzlösung (vergl. Lösungen Nr. 18 am Schluß) in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen und setzt dann von der betreffenden Zuckerlösung so lange zu, bis nach einer, der Zuckerart entsprechenden Kochdauer die Lösung nicht mehr blau ist. Die Kochdauer ist für Traubenzucker, Invertzucker und Lävulose 2 Minuten, für Maltose 4 und für Milchzucker 6 Minuten. Auf diese Weise wird vorläufig ungefähr festgestellt, wie viel cc der Zuckerlösung 50 cc der Fehling'schen Lösung entsprechen, bzw. wie viel Procent ungefähr die betreffende Zuckerlösung enthält. Durch Verdünnen oder Eindampfen muß darauf die Lösung ungefähr 1 procentig gemacht werden.

Ist dies geschehen, so erhitzt man wieder 50 cc Fehling'sche Lösung zum Kochen und giebt nun von der auf ca. 1% gestellten Zuckerlösung so viel zu, als der Menge entspricht, welche beim Vorversuch die Fehling'sche Lösung vollständig reduziert hatte. Es wird dann so lange gekocht, als für die betreffende Zuckerart erforderlich ist, worauf man die ganze Flüssigkeit auf ein großes, aber dichtes Faltenfilter giebt. Es muß beim Filtrieren vor allem darauf geachtet werden, daß nicht etwa Spuren von feinflockigem Kupferoxydul durch das Filter gehen; am besten überzeugt man sich davon, indem man das Filtrat einige Zeit stehen läßt und dann umschwenkt, durch welche Manipulation der Kupferoxydul-Niederschlag sich in der Mitte sammelt. Ist das Filtrat noch blau oder grünlich, so ist selbstverständlich noch Kupfer in Lösung und es bedarf keiner Prüfung. Ist das Filtrat dagegen gelb, so muß es auf Kupfer geprüft werden.

Dies geschieht, indem man das Filtrat mit Essigsäure ansäuert und mit frisch bereiteter Ferrocyankaliumlösung versetzt. Dunkle Rotfärbung zeigt eine größere Menge, Rosafärbung nur Spuren von Kupfer an, das Ausbleiben deutet auf eine vollständige Reduktion des Kupfers und damit auf einen Überschuß der Zuckerlösung hin. Um den Punkt zu finden, bei welchem die Zuckerlösung eben hinreicht, um sämtliches Kupfer auszufällen, muß nun mit der Titration so lange fortgefahren werden, bis von 2 aufeinander folgenden Titrationen die eine eben noch eine Spur Kupfer anzeigt, während die darauffolgende mit einer um 0,1 cc vermehrten Menge Zuckerlösung ausgeführte Titration eine vollständige Reduktion ergiebt. Die wahre, 50 cc Fehling'sche Lösung genau reduzierende Menge der Zuckerlösung liegt mitten zwischen den zwei Resultaten. Die in der angewendeten

[27]) Journ. f. pract. Chem. 1880. Bd. 21. S. 227.

Digitized by Google

Hat man den Extraktionsrückstand wegen seiner voluminösen Beschaffenheit nicht vollständig ausgetrocknet und gewogen, sondern an der Luft oder bei 50—60° C. abgetrocknet, dann gewogen und in einer kleineren Mischprobe dieses sog. lufttrocknen Rückstandes das noch vorhandene Wasser bei 105—110° C. bestimmt, so berechnet man hieraus erst die Menge des wasserfreien Extraktionsrückstandes und daraus die Menge der gelösten Stoffe. Angenommen, es seien 14,181 g lufttrockner Extraktionsrückstand verblieben und dieser habe in einer kleineren Mittelprobe noch 6,75 Proc. Wasser ergeben, so beträgt die Menge des wasserfreien Extraktionsrückstandes $\frac{93{,}25 \times 14{,}181}{100} = 13{,}224$ g und darnach wie vorhin die Menge des von 100 Heu verbleibenden unlöslichen Rückstandes $\frac{13{,}224 \times 100}{17{,}13} = 71{,}36$ Proc.

Diese indirekte Bestimmung der in Wasser löslichen Stoffe verdient vielfach den Vorzug vor der direkten, weil sich der wässerige Pflanzenextrakt als solcher sehr leicht zersetzt, und weil andererseits durch Eindampfen und Trocknen des wässerigen Auszuges verschiedene Bestandteile sich verflüchtigen, also leicht zu wenig lösliche Extraktstoffe gefunden werden.

Im übrigen hat man in der direkten Bestimmung der Extraktstoffe eine Kontrolle und man verfährt zur Trennung und Charakterisierung der in Wasser gelösten Stoffe wie folgt:

a) Trockensubstanz-, Extrakt- und Aschebestimmung.

Ein bestimmtes Volumen des Auszuges, etwa 4 g Substanz entsprechend, werden in einer Platinschale vom Wasser nahezu befreit, alsdann im Dampftrockenschranke bei 100° C. bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung der Mineralstoffe wird der getrocknete Extrakt vorsichtig eingeäschert und die Schale mit den kohlenfreien Salzen gewogen. Eine Bestimmung der einzelnen Mineralstoffe geschieht (evt. unter Anwendung von mehr Auszug) nach den unter Kapitel „Pflanzenasche" S. 204 angegebenen Methoden.

b) Lösliche Stickstoffverbindungen.

Ein aliquoter Teil des Extraktes, 2—3 g entsprechend, wird in einem, etwa 3 g gebrannten Gyps enthaltenen Hoffmeister'schen Schälchen zur Trockne verdampft, Schälchen mit Inhalt gröblich gepulvert und nach Kjeldahl verbrannt. Die Trennung und Bestimmung der einzelnen N-Verbindungen erfolgt nach Nr. 2 b β S. 213.

c) Bestimmung der löslichen Kohlehydrate.

Ein fernerer Teil des wässerigen Auszuges wird in einer Porzellanschale bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft, der Rückstand unter Reiben mit einem Pistill 2 mal mit je 100 cc Weingeist von 90 Vol. % aufgenommen, die Flüssigkeit filtriert und der Weingeist abdestilliert. Nachdem bis zur zähflüssigen Consistenz eingedampft ist, wird abermals mit Spiritus versetzt, filtriert, wiederum der Spiritus abgedampft und nun die Flüssigkeit mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht.

Digitized by Google

Die Hälfte derselben dient zur Bestimmung des Traubenzuckers, die andere Hälfte zur Bestimmung des Rohrzuckers. Bei der Verdünnung ist darauf zu achten, daß die Lösungen nur bis zu 1% Zucker enthalten.

α) Bestimmung des Traubenzuckers (Invertzuckers, Maltose).

Die Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten kann entweder auf maßanalytischem oder auf gewichtsanalytischem Wege erfolgen.

Die maßanalytische Methode ist von Fehling eingeführt, von Soxhlet[27]) berichtigt und modificiert worden.

1. Maßanalytische Methode nach Soxhlet.

Man bringt 25 cc Kupferlösung und 25 cc der alkalischen Seignettesalzlösung (vergl. Lösungen Nr. 18 am Schluß) in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen und setzt dann von der betreffenden Zuckerlösung so lange zu, bis nach einer, der Zuckerart entsprechenden Kochdauer die Lösung nicht mehr blau ist. Die Kochdauer ist für Traubenzucker, Invertzucker und Lävulose 2 Minuten, für Maltose 4 und für Milchzucker 6 Minuten. Auf diese Weise wird vorläufig ungefähr festgestellt, wie viel cc der Zuckerlösung 50 cc der Fehling'schen Lösung entsprechen, bzw. wie viel Procent ungefähr die betreffende Zuckerlösung enthält. Durch Verdünnen oder Eindampfen muß darauf die Lösung ungefähr 1 procentig gemacht werden.

Ist dies geschehen, so erhitzt man wieder 50 cc Fehling'sche Lösung zum Kochen und giebt nun von der auf ca. 1% gestellten Zuckerlösung so viel zu, als der Menge entspricht, welche beim Vorversuch die Fehling'sche Lösung vollständig reduziert hatte. Es wird dann so lange gekocht, als für die betreffende Zuckerart erforderlich ist, worauf man die ganze Flüssigkeit auf ein großes, aber dichtes Faltenfilter giebt. Es muß beim Filtrieren vor allem darauf geachtet werden, daß nicht etwa Spuren von feinflockigem Kupferoxydul durch das Filter gehen; am besten überzeugt man sich davon, indem man das Filtrat einige Zeit stehen läßt und dann umschwenkt, durch welche Manipulation der Kupferoxydul-Niederschlag sich in der Mitte sammelt. Ist das Filtrat noch blau oder grünlich, so ist selbstverständlich noch Kupfer in Lösung und es bedarf keiner Prüfung. Ist das Filtrat dagegen gelb, so muß es auf Kupfer geprüft werden.

Dies geschieht, indem man das Filtrat mit Essigsäure ansäuert und mit frisch bereiteter Ferrocyankaliumlösung versetzt. Dunkle Rotfärbung zeigt eine größere Menge, Rosafärbung nur Spuren von Kupfer an, das Ausbleiben deutet auf eine vollständige Reduktion des Kupfers und damit auf einen Überschuß der Zuckerlösung hin. Um den Punkt zu finden, bei welchem die Zuckerlösung eben hinreicht, um sämtliches Kupfer auszufällen, muß nun mit der Titration so lange fortgefahren werden, bis von 2 aufeinander folgenden Titrationen die eine eben noch eine Spur Kupfer anzeigt, während die darauffolgende mit einer um 0,1 cc vermehrten Menge Zuckerlösung ausgeführte Titration eine vollständige Reduktion ergiebt. Die wahre, 50 cc Fehling'sche Lösung genau reduzierende Menge der Zuckerlösung liegt mitten zwischen den zwei Resultaten. Die in der angewendeten

[27]) Journ. f. pract. Chem. 1880. Bd. 21. S. 227.

Digitized by Google

Anzahl cc der Zuckerlösung enthaltene Menge der betreffenden Zuckerart berechnet sich leicht aus den von Soxhlet für die verschiedenen Zuckerarten gefundenen Reduktionsverhältnissen, wonach in ca. 1 %igen Lösungen 50 cc Fehling'sche Lösung entsprechen:

= 0,2375 g Traubenzucker,
= 0,2470 g Invertzucker,
= 0,2572 g Lävulose,
= 0,3890 g Maltose,
= 0,3380 g kryst. Milchzucker.

Bei gefärbten Flüssigkeiten läßt sich im Filtrat der Eintritt der Reaktion mit Ferrocyankalium schlecht oder nicht erkennen. Soxhlet hat dafür folgendes Verfahren angegeben. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen Zuckerlösung versetzt, etwa 1 Minute lang gekocht und dann 3—4 Minuten stehen gelassen. Gießt man nun vorsichtig ab, so ist ein Niederschlag entweder sofort oder dann zu erkennen, wenn man mit einem um einen Glasstab gewickelten Stück Filtrierpapier über den Boden wischt, welches durch am Boden haftende Spuren Kupferoxydul rot gefärbt wird.

In einigen Fällen, wo der Zuckergehalt annähernd bekannt ist, kann man sich auch des Reischauer'schen Titrationsverfahrens bedienen. Man giebt in 6 Proberöhrchen des sog. Reischauer'schen Sternes, befestigt an einem Stativ mit Klemmvorrichtungen, je 5 cc der Zuckerlösung, welche für diese Bestimmung nicht mehr als 0,58 g Dextrose bzw. Maltose in 100 cc enthalten darf, dazu 1, 2, 3, 4, 5 und 6 cc der Fehling'schen Lösung, taucht den Stern in ein kochendes Wasserbad und läßt ihn 20 Minuten darin. Alsdann nimmt man heraus und sieht zu, wie die überstehende Flüssigkeit in den einzelnen Röhrchen gefärbt ist, blau, grün oder gelb 2c. d. h., ob alles Kupfer ausgefällt ist oder nicht. Um sich sicher zu überzeugen, ob in der gelb erscheinenden Flüssigkeit eines Proberöhrchens noch Kupfer vorhanden ist oder nicht, filtriert man einen Teil ab und prüft das Filtrat mit Essigsäure und Ferrocyankalium; eine Rotfärbung giebt die Anwesenheit von Kupfer kund.

Hat man bei 2 auf einander folgenden Proberöhrchen die An- und Abwesenheit von Kupfer festgestellt, so variiert man die Kupfermenge zwischen diesen um Zehntel cc; waren die Endpunkte z. B. zwischen 3 (gelb) und 4 (grün), so nimmt man 3,15, 3,40, 3,60, 3,75 und 3,90 cc Fehling'sche Lösung; liegen die Endpunkte jetzt zwischen 3,40 und 3,60, so nimmt man 3,45, 3,49, 3,51, 3,53, 3,55 und 3,57 cc Fehling'sche Lösung; fallen die Endpunkte jetzt zwischen 3,51 und 3,55, so nimmt man hiervon das Mittel 3,53 an.

Nach K. Kruis entspricht:

	Dextrose	Maltose
1 cc Fehling'sche Lösung =	5,57 mg	7,26 mg
2 „ „ „	10,36 „	14,46 „
3 „ „ „	14,95 „	21,83 „
4 „ „ „	19,57 „	29,32 „
5 „ „ „	24,26 „	36,82 „
6 „ „ „	28,97 „	44,36 „

Digitized by Google

2. Gewichtsanalytische Methode.

Die gewichtsanalytische Bestimmung ist von Allihn[28]) für Traubenzucker ausgearbeitet und neuerdings auch auf die Bestimmung des Invertzuckers, der Maltose, des Milchzuckers und der Lävulose angewendet worden. Für die betreffenden Zuckerarten haben Meißl, Wein, Soxhlet und Lehmann Tabellen angefertigt und sind für jede derselben bestimmte Lösungen und Verdünnungen notwendig; gemeinsam ist allen die Art der Ausführung. Diese ist folgende: Man erhitzt die Fehling'sche Lösung bzw. deren Verdünnung in einer Porzellanschale, besser in einer Porzellanhenkelschale, zum Kochen, trägt mit einer Pipette die vorgeschriebene Menge der Zuckerlösung ein und kocht dann so lange weiter, als es für die betreffende Zuckerart vorgeschrieben ist, worauf sofort filtriert wird. Zum Filtrieren bedient man sich eines Soxhlet'schen Asbestfilterröhrchens. Dieses stellt man her, indem man ein etwa 10 cm langes Stück Verbrennungsrohr an dem einen Ende etwa zur halben Stärke auszieht. In den Hals bringt man dann einen kurzen Pfropfen von Glaswolle und darauf weichen mit Natronlauge und Salpetersäure behandelten, gut ausgewaschenen Asbest. Dieser darf weder zu locker noch zu fest angedrückt sein, da im ersteren Falle Kupferoxydul mit durchgerissen wird, im anderen Falle das Filter zu langsam filtriert. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Asbest wird mit Alkohol und dann mit Äther nachgewaschen und zum Schluß das Röhrchen samt Asbest unter Durchsaugen von Luft ausgeglüht. Es ist damit für den Gebrauch fertig und wird nach jedesmaliger Benutzung dadurch wieder gebrauchsfähig gemacht, daß man es mit Salpetersäure, dann mit heißem Wasser, Alkohol und Äther auswäscht und wieder trocknet. Das ausgeglühte und im Exsiccator erkaltete Röhrchen wird vor jedesmaligem Gebrauch gewogen.

Beim Filtrieren setzt man mittelst eines Korkes ein Trichterchen auf und giebt vorerst etwas heißes Wasser auf das Asbestfilter und dann die Fehling'sche Lösung mit dem Kupferoxydul. Die letzten Reste desselben werden mit einem Federchen und heißem Wasser nachgespült, mehrere Male mit heißem Wasser nachgewaschen, darauf mit Alkohol und zuletzt mit Äther die größte Menge des Wassers entfernt. Nach vollständigem Trocknen verbindet man das Röhrchen so mit einem Wasserstoff-Entwickelungs-Apparat, daß das getrocknete Wasserstoffgas durch ein am oberen Ende des Filterröhrchens, mittelst eines gut schließenden Korkes aufsitzendes, engeres Röhrchen eintritt und durch das schräg nach abwärts geneigte Filterröhrchen hindurchgeht. Nach einiger Zeit, wenn die Luft ausgetrieben, erhitzt man den Asbestpfropfen mäßig, worauf die Reduktion des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer stattfindet. Sind die bei der Reduktion auftretenden Wassertropfen verdampft und sämtliches Kupfer mattrot, so läßt man im Wasserstoffstrome erkalten und wägt dann sogleich. Die Gewichtszunahme ergiebt die Menge des Kupfers, die diesem entsprechende Menge der betreffenden Zuckerart findet man in den Tabellen für dieselben angegeben.

[28]) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie Bd. III S. 230 und Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 18. S. 348 und Bd. 20 S. 434.

Digitized by Google

Die für die gewichtsanalytischen Zuckerbestimmungen notwendigen Lösungen sind im allgemeinen dieselben, wie sie bei der maßanalytischen Methode (unter Lösungen No. 18) angegeben sind, doch hat für die Bestimmung des Traubenzuckers (Dextrose) Allihn eine andere Zusammensetzung der Seignettesalz-Lösung vorgeschrieben.

aa) Bestimmung des Traubenzuckers (Dextrose) nach Allihn.

30 cc Kupfersulfatlösung,
30 cc Seignettesalzlösung (173 g Seignettesalz + 125 g Kalihydrat zu 500 cc gelöst) und
60 cc Wasser werden zum Kochen erhitzt, sodann
25 cc der nicht mehr als 1 procentigen Zuckerlösung zugesetzt und noch weitere 2 Minuten im Kochen erhalten.

Siehe Tabellen Nr. III. am Schluß.

bb) Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meißl.

25 cc Kupfersulfatlösung,
25 cc Seignettesalz-Natronlauge (nach Soxhlet) und soviel cc Invertzuckerlösung, als im Maximum 0,245 g Invertzucker entsprechen und das Ganze auf 100 cc gebracht. Die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wird weitere 2 Minuten im Sieden erhalten. Vergl. Tabelle Nr. IV. am Schluß.

cc) Bestimmung der Maltose nach E. Wein.

25 cc Kupfersulfatlösung,
25 cc Seignettesalz-Natronlauge (nach Soxhlet) und
25 cc der nicht mehr als 1 procentigen Zuckerlösung kalt gemischt, zum Kochen erhitzt und 4 Minuten im Kochen erhalten.

Siehe Tabellen Nr. V. am Schluß.

β) Bestimmung des Rohrzuckers. Der zweite Teil der alkoholischen Lösung wird durch Erwärmen mit Salzsäure invertiert, d h. in Invertzucker übergeführt. Man rechnet auf 9,5 g Rohrzucker in 700 cc Wasser 100 cc $^1/_5$ Normalsalzsäure (enthaltend 0,729 g Chlorwasserstoff, spez. Gew. 1,0035) und erhitzt damit 30 Minuten im kochenden Wasserbade. Darauf wird rasch abgekühlt, mit titrierter Natronlauge genau neutralisiert und auf 1000 cc gebracht. Man hat dann eine 1 procentige Invertzuckerlösung.

Will man eine etwa 1 procentige Rohrzuckerlösung genau auf ihren Gehalt untersuchen, so versetzt man 100 cc davon mit 15 cc obiger Salzsäure, erhitzt $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbade, neutralisiert und verdünnt das Ganze auf 250 cc. 50 cc davon (= 0,21 g Invertzucker bei genau 1%) können dann direkt zur Bestimmung nach E. Meißl's Methode verwendet werden.

Man zieht von der erhaltenen Kupfermenge die zuerst für Traubenzucker gefundene Kupfermenge ab, sucht die der als Rest verbleibenden Kupfermenge entsprechende Menge Invertzucker nach der Tabelle Nr. IV. auf und multipliciert mit 0,95, um letzteren auf Rohrzucker umzurechnen.

γ) Bestimmung des Dextrins (bzw. Gummis). Die Fällungen mit Alkohol, nach Filtration der Zuckerlösung, werden wieder in Wasser bis zu etwa 200 cc gelöst, mit 20 cc einer Salzsäure von 1,125 spez. Gewicht versetzt und 3 Stunden lang im kochenden Wasserbade am Rückflußkühler

Digitized by Google

erhitzt. Nach 3stündigem Erhitzen wird rasch abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert oder wenigstens bis zur ganz schwach saueren Reaktion versetzt, auf 250 oder 500 cc oder 1000 cc aufgefüllt d. h. so weit verdünnt, daß die Lösung höchstens 1% Dextrose enthält. Von dieser Lösung werden 25 cc nach Allihn (vergl. unter 2 aa) mit 60 cc Fehling'scher Lösung gefällt. Die dem Kupfer entsprechende Menge Dextrose, multipliciert mit 0,9, ergiebt die Menge Dextrin (vergl. auch Tabelle VI. am Schluß).

Unter Umständen kann man auch die Fällungen durch Alkohol auf einem gewogenen Filter sammeln, trocknen, wägen und veraschen, indem man gleichzeitig in einer zweiten Portion der Alkohol-Fällung den Stickstoff bestimmt. Der erhaltene Rückstand minus Asche und Stickstoffverbindungen (N × 6,25) ergiebt annähernd die Menge der durch Wasser gelösten dextrin- und gummiartigen Substanzen.

Fig. 25. Soxhlet'scher Dampftopf.

5. Bestimmung der Stärke.

1. Methode. 3 g der fein gepulverten Substanz werden, wenn dieselbe zu berücksichtigende Mengen Zucker und Dextrin enthält, erst mehrmals mit kaltem Wasser extrahiert[29]), der Rückstand alsdann in einem bedeckten Fläschchen oder noch besser in einem bedeckten Zinnbecher von 150—200 cc Inhalt mit 100 cc Wasser gemengt und in einem Soxhlet'schen Dampftopf[30]) (Fig. 25) 3—4 Stunden lang bei 3 Atmosphären Druck erhitzt. — In Ermangelung eines Dampftopfes kann man sich auch der Reischauer-Lintner'schen Druckfläschchen bedienen, welche 8 Stunden bei 108—110° C. im Glycerinbade erhitzt werden.

Der Inhalt des Fläschchens wird sodann noch heiß durch einen mit Asbest gefüllten Trichter filtriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand darf unter dem Mikroskop keine Jodreaktion mehr geben.

[29]) Wenn man den Extraktionsrückstand auf dem Filter noch feucht mit Alkohol behandelt und dann an der Luft abtrocknen läßt, so läßt er sich wieder quantitativ vom Filter entfernen. Zieht man nicht mit kaltem Wasser aus, so kann man auch die getrennt bestimmte Menge Zucker und Dextrin (+ Gummi) von der Gesamt-Dextrose abziehen und den Rest auf Stärke berechnen. Fettreiche Substanzen werden vorher zweckmäßig auch durch Extraktion mit heißem Alkohol (bzw. Äther) von Fett befreit.

[30]) Der Soxhlet'sche Dampftopf wird statt mit 12 Verschlußschrauben mit einer einzigen Verschlußschraube von Mechaniker Dreefs in Halle a./S. angefertigt.

Digitized by Google

Das Filtrat wird auf 200 cc ergänzt und mit 20 cc einer Salzsäure von 1,125 spez. Gew. 3 Stunden lang am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade erhitzt.

Nach Verlauf dieser Zeit wird rasch abgekühlt und mit Natronlauge soweit neutralisiert, daß die Flüssigkeit eben noch schwach sauer reagiert und dann auf 500 cc aufgefüllt.

Da das Umwandlungsprodukt der Stärke Dextrose ist, so wird jetzt nach dem 2aa S. 230 angegebenen Verfahren der Zucker bestimmt und in der zugehörigen Tabelle das Resultat abgelesen. Um die der gefundenen Menge Dextrose entsprechende Menge Stärke oder Dextrin zu berechnen, wird die aus der Tabelle gefundene Zahl mit 0,9 multipliciert (vergl. auch Tabelle VI. am Schluß).

2. Methode. Da sich nach vorstehendem Verfahren mitunter noch Stärke der Aufschließung entzieht, so wenden Märcker und Morgen[31]) jetzt folgende sicherere Methode an:

„3 g der zur Analyse vorbereiteten, sehr fein gepulverten Substanz werden mit 50 cc Wasser in einem kleinen cylindrischen, etwa 100 cc fassenden Metallgefäß 20 Minuten durch Einstellen in kochendes Wasser verkleistert, sodann auf 70° C. abgekühlt, mit 5 cc Malzextrakt (100 g Grünmalz auf 500 cc Wasser) versetzt und 20 Minuten zur Verflüssigung des Stärkemehles in einem Wasserbade bei 70° C. gehalten. Alsdann fügt man 5 cc einer 1 procentigen Weinsäure hinzu (die Flüssigkeit enthält alsdann etwa 0,1% Weinsäure), bringt das mit einem Metallschälchen zugedeckte Gefäß in einen Soxhlet'schen Dampftopf und erhitzt 1/2 Stunde auf 3 Atmosphären. Nach dem Erkalten und Öffnen des Dampftopfes senkt man das Gefäß wieder in das 70° C. warme Wasserbad und versetzt den Inhalt mit 5 cc Malzextrakt; nach 20 Minuten ist nunmehr alles Stärkemehl mit Sicherheit gelöst, man spült den Inhalt des Metallgefäßes in einen 250 cc-Kolben, filtriert nach etwa 1/4 Stunde ab und invertiert 200 cc hiervon mit 15 cc Salzsäure von genau 1,125 spez. Gew. in bekannter Weise. Nach zweistündigem Kochen ist diese Operation beendet und man bringt die invertierte Flüssigkeit in eine 500 cc-Flasche, neutralisiert die Salzsäure mit Kali- oder Natronlauge, füllt bis zur Marke auf und verwendet von dieser Lösung 50 cc zur Reduktion der Fehling'schen Lösung. Diese 50 cc entsprechen 0,24 g Substanz; natürlich ist die in den zugesetzten 10 cc Malzextrakt enthaltene Kohlehydratmenge zu berücksichtigen."

Zu diesem Verfahren wird bemerkt, daß durch Zusatz von Malzextrakt und Behandlung mit demselben bei 70° C. alle Stärke verflüssigt wird, ohne daß andere Bestandteile der Substanzen angegriffen werden. Der Zusatz von Weinsäure verhindert die Zersetzung von Dextrose, Maltose und Dextrin, welche in neutralen Lösungen bei hohem Druck unter Braunfärbung zersetzt werden. Eine Neutralisation der Weinsäure vor dem zweiten Zusatz von Malzextrakt ist nicht notwendig. Die Neutralisation der Salzsäure dagegen ist so vorzunehmen, daß die Flüssigkeit eher etwas schwach sauer als alkalisch reagiert, weil Maltose und Dextrose gegen freie Alkalien sehr empfindlich sind.

---

[31]) M. Märcker: Handbuch der Spiritusfabrikation 1886. 4. Aufl. S. 94.

Digitized by Google

Zur Bestimmung des Dextrosewertes im Malzextrakt werden 50 cc desselben mit 150 cc Wasser und 15 cc Salzsäure wie oben invertiert, dann neutralisiert, auf 250 cc gebracht und hiervon 50 cc = 10 cc ursprünglichem Malzextrakt zur Reduktion verwendet.

Bei Verwendung von 10 cc Malzextrakt sind in 50 cc der invertierten Lösung von der Stärkemehlbestimmung (in 3 g Substanz) 0,8 cc Malzextrakt enthalten, deren Dextrosewert in Abzug zu bringen ist.

3. Methode. Eine andere weniger empfehlenswerte Methode, welche das Erhitzen im Dampftopf umgeht, ist folgende:

Von der Substanz wird so viel abgewogen, daß der Stärkegehalt nicht über 2 g beträgt. Die feingemahlene Substanz wird in einer Reibschale mit lauwarmem Wasser angerieben, damit sich keine Klümpchen bilden. Das Ganze wird in einen 200 cc-Kolben mit so viel Wasser gespült, daß die Gesamtmenge desselben etwa 100 cc beträgt. Durch Erwärmen im Wasserbade wird nun die Stärke verkleistert und nach Abkühlung auf 50 bis 60° C. giebt man 15 Tropfen einer Diastaselösung zu, die auf folgende Weise bereitet wird:

2 kg frisches Grünmalz werden in einem Mörser zerrieben, mit einer Mischung von 1 l Wasser und 2 l Glycerin übergossen und durchgemischt, dann 8 Tage stehen gelassen. Darauf preßt man die Flüssigkeit möglichst gut aus und filtriert; das Filtrat ist die anzuwendende Diastaselösung.

Zur Einwirkung der Diastase auf die Stärke wird sodann 2 Stunden lang auf 50—60° C. erwärmt, auf 200 cc aufgefüllt und filtriert. 100 cc des Filtrates werden darauf mit 10 cc einer Salzsäure von 1,125 spez. Gewicht versetzt und 3 Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt, das Ganze mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert und auf 250 cc aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 25 cc zur Bestimmung der Dextrose nach dem oben angegebenen Verfahren verwendet 2c. Der Zuckergehalt der Diastaselösung kann vollständig vernachlässigt werden, da er auf 15 Tropfen nur 1 mg beträgt und dieses sich ja durch die wiederholten Verdünnungen und Teilungen noch mehr verringert.

6. Bestimmung der verdaulichen Kohlehydrate.

A. Stutzer und A. Isbert[32]) haben ein Verfahren angegeben, wie bei den Stickstoffverbindungen, so auch bei den Kohlehydraten durch successive Behandlung mit Ptyalin- und Diastaselösung die Verdaulichkeit auf künstlichem Wege zu ermitteln. Wenngleich Th. Pfeiffer[33]) in einer Kritik dieses Verfahrens nachweist, daß dasselbe besonders bei rohfaserreichen Futtermitteln zu irrigen Resultaten führen müsse, so sei hier das Verfahren doch kurz mitgeteilt. Zu demselben wurden verwendet:

a) Eine Lösung von Ptyalin (Speichel). Da die Herstellung derselben — am besten verwendet man dazu die Speicheldrüsen des Schweines — mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so benutzten die Verfasser ein von E. Merck in Darmstadt unter dem Namen Ptyalin. activ. dargestelltes trocknes Präparat, von welchem 100 g mit

[32]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1888. Bd. 12. S. 72.
[33]) Centr.-Bl. f. Agrik.-Chem. 1888. S. 115.

Digitized by Google

einer Lösung von 1 g wasserfreiem Na_2CO_3[34]) in 2 l Wasser übergossen, 1 Stunde lang auf 40° C. erwärmt und dann filtriert wurden.

b) Eine Lösung von Malzdiastase. Dieselbe sollte zum Vergleich dienen, um zu ermitteln, ob die überall leicht zu beschaffende Malzdiastase gleichen Wirkungswert mit dem Speichelferment hat und letzteres event. ersetzen kann.

Zur Bereitung derselben wird 1 kg zerstampftes Grünmalz mit 1½ l Glycerin und 1½ l Wasser gemischt, die Mischung 8 Tage lang unter bisweiligem Umrühren bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann ausgepreßt und filtriert (vergl. Lösungen 21 am Schluß).

c) Eine Pepsin- und pankreatische Lösung, welche, wie im Anhang beschrieben ist, dargestellt werden (vergl. Lösungen Nr. 17a u. 17b am Schluß). Nach zahlreichen Vorversuchen finden die Verf. das Optimum der Versuchsbedingungen in folgendem Verfahren:

2 g Untersuchungssubstanz werden erst entfettet, dann mit 100 cc Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten entweder mit 200 cc der Ptyalinlösung 2 Stunden lang bei 37—40° C. oder mit 25 cc der Diastaselösung 2 Stunden lang bei 60—65° C. digeriert. Darauf folgt, wenn die Proteïnstoffe löslich gemacht werden sollen, die Behandlung mit 400 cc obiger Pepsinlösung und weiter mit 100 cc der Pankreasflüssigkeit 3 Stunden lang bei 37—40° C.

Bei Anwendung von Diastase kann die Pepsinlösung direkt zugesetzt werden, bei Anwendung von Ptyalin muß jedoch zur Vermeidung einer flockigen Ausscheidung vorher durch Asbest filtriert werden.

Desgleichen wird vor Zusatz der Pankreasflüssigkeit das von den vorhergehenden Behandlungen Unlösliche durch Asbest filtriert, mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand samt Asbest mit wenig Wasser in ein Becherglas gebracht und dann 3 Stunden bei 37—40° C. mit 100 cc Pankreasflüssigkeit behandelt.

Der so verbleibende Rückstand wird nochmals durch Asbest filtriert — unter Anwendung eines in den Trichter gelegten Conus von feinem Messingdrahtgewebe — mit Wasser ausgewaschen, in eine Platinschale gebracht, bei 100° C. bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet und gewogen; darauf wird der Inhalt der Schale verascht, die Kohlensäure mittelst Salpetersäure ausgetrieben, wieder geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, und gewogen. Die Differenz zwischen beiden Wägungen giebt die unverdaute organische Substanz an, welche, da die Untersuchungsprobe vorher entfettet war, nur aus Nh.-Substanz und unlöslichen Kohlehydraten (Cellulose ꝛc.) besteht. Um den Gehalt an Kohlehydraten (frei von N-Substanz) zu finden, wird eine zweite Probe des Untersuchungsmaterials in derselben Weise behandelt, der unverdaut gebliebene Rückstand aber nicht verascht, sondern zur N-Bestimmung benutzt; durch Multiplikation mit 6,25 wird die N-Substanz berechnet, und nach Abzug dieser von der gesamten unverdauten organischen Substanz erfährt man die unverdaute Menge Kohlehydrate.

Die Gesamtmenge der Kohlehydrate bzw. der N-freien Extraktstoffe (inkl. Rohfaser) in dem verwendeten Futtermittel erfährt man in üblicher Weise aus der Differenz, indem man den Gehalt an Wasser + Protein + Fett + Asche (frei von Kohlensäure) von 100 abzieht; in gleicher Weise geschieht die Berechnung nach der künstlichen Verdauung und die Differenz zwischen den beiden Analysen ergiebt die durch Fermente gelösten N-freien Stoffe.

---

[34]) Der Zusatz von ½ pro mille Natriumcarbonat erwies sich als notwendig, weil die wässerige Lösung des käuflichen Ptyalins nicht neutral, sondern schwach sauer reagierte. Die saure wässerige Lösung hatte eine erheblich geringere Wirkung als die schwach alkalische; ein höherer Gehalt als 0,05 % Na_2CO_3 erwies sich als unnötig, ja sogar als weniger wirksam.

Digitized by Google

7. Bestimmung der Holzfaser:

a) Nach Henneberg und Stohmann, sog. Weender Verfahren: 3 g der lufttrockenen, feingepulverten Substanz werden mit 200 cc einer 1,25 procentigen Schwefelsäure (von 50 g conc. Schwefelsäure auf 1 Liter nimmt man 50 cc, dazu 150 cc Wasser) $^1/_2$ Stunde gekocht, dann läßt man absetzen, dekantiert und kocht den Rückstand in derselben Weise zweimal mit demselben Volumen Wasser auf.

Die abgehobenen Flüssigkeiten läßt man in Cylindern absetzen und giebt die niedergeschlagenen Teilchen in das Gefäß mit der zu untersuchenden Substanz zurück. Darauf kocht man den Rückstand $^1/_2$ Stunde mit 200 cc einer 1,25 procentigen Kalilauge (von 50 g Kalihydrat auf 1 Liter Wasser nimmt man 50 cc, dazu 150 cc Wasser), filtriert durch ein gewogenes Filter und kocht den Rückstand noch zweimal mit demselben Volumen Wasser $^1/_2$ Stunde, bringt alles auf ein getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht mit heißem und kaltem Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther aus, trocknet, wägt und verascht. Filter + Rückstand minus Asche ergiebt die Holzfaser.

Dieses Verfahren nimmt jedoch wenigstens 2 Tage in Anspruch Fr. Holdefleiß[35]) und H. Wattenberg[36]) haben daher in den letzten Jahren zwei andere Ausführungsmethoden in Vorschlag gebracht, welche schneller zum Ziele führen und von denen hier das Verfahren von Fr. Holdefleiß näher beschrieben werden mag.

In den engen, conisch auslaufenden Hals eines birnförmigen Gefäßes A (Fig. 26 folgende Seite) von etwa 250—280 cc Inhalt bringt man ein Büschel ausgeglühten, langfaserigen Asbest, den man mit dem Munde fest in die Spitze ansaugt. In dieses Gefäß werden 3 g der lufttrocknen Substanz eingefüllt und 200 cc einer kochenden Flüssigkeit darauf gegossen, die 50 cc einer 5 procentigen Schwefelsäure enthält; das Gefäß wird mit einem Tuche dicht umwickelt, um Wärmeausstrahlung zu verhindern, und hierauf durch das Glasrohr c bis auf den Boden Dampf eingeleitet, der in C entwickelt wird. Durch Regulierung der Flamme unter C hat man es in der Hand, ein Hinausschleudern sowie Zurücksteigen der kochenden Flüssigkeit in A zu verhindern. Letztere Gefahr wird auch durch Anbringung eines U-förmig gebogenen Kugelrohres bei C beseitigt. Nach genau $^1/_2$ Stunde wird das Kochen durch Abstreifen des Schlauches d vom Glasrohr c unterbrochen und die kochendheiße Flüssigkeit durch Verbindung von b mit einer kräftigen Luftpumpe in das darunter befindliche Gefäß B abgesaugt. Diese Operation wird zweimal mit heißem Wasser wiederholt; darauf wird mit 1,25 procentiger Kalilauge gekocht und dann wiederum zweimal mit heißem Wasser nachgewaschen.

Schließlich wird der Birnenrückstand zwei bis dreimal mit Alkohol und Äther nachgewaschen und samt Gefäß A getrocknet. Die trockene Masse bringt man in eine Platinschale, trocknet nochmals bei 100—105° C., läßt erkalten und wägt. Hierauf wird geglüht, erkalten gelassen und wieder gewogen. Erste minus zweite Wägung giebt das Gewicht der Holzfaser. Die ganze Operation kann an einem Tage zu Ende geführt werden.

[35]) Landw. Jahrbücher 1877. Suppl. Heft S. 103.
[36]) Journ. f. Landw. 1880. Bd. 21. S. 273.

Digitized by Google

Auf vorstehende Weise erhält man die aschefreie Holzfaser; in vielen Fällen ist aber auch wichtig, die proteïnfreie Holzfaser zu kennen. Man stellt dann in derselben Weise eine 2. Portion Holzfaser dar, ermittelt darin nach Kjeldahl den N-Gehalt, multipliciert letztern mit 6,25 und bringt diese Menge in Abzug.

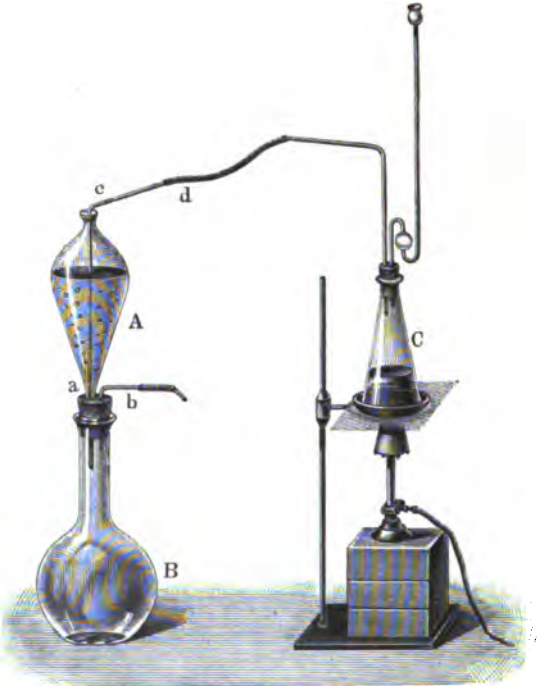


Fig. 26. Apparat zur Holzfaser-Bestimmung nach Holdefleiß.

Fettreiche Substanzen wie Ölsamen müssen vorher größtenteils entfettet werden, was man dadurch erreicht, daß man sie in der Birne vor dem Behandeln mit Schwefelsäure durch kochenden absoluten Alkohol extrahiert; stärkereiche Substanzen behandelt man zweckmäßig vor Anwendung der Säure und Alkalien mit Malzaufguß (100 g Malz werden mit 1 l Wasser ausgezogen, vom Filtrat 300 cc mit 30 g Substanz, die mit 400 cc Wasser vorher zu Kleister verkocht war, bei 60° C. bis zum Verschwinden der Stärke digeriert und der Rückstand weiter mit Schwefelsäure und Kalilauge wie oben behandelt).

W. A. Withers empfiehlt behufs schnellerer Filtration, die Behandlung mit Kalilauge der mit Schwefelsäure voraufgehen zu lassen; die Resultate sollen dieselben sein, wie nach dem ersten althergebrachten Verfahren. Ich habe darüber noch keine Erfahrungen sammeln können.

Die auf vorstehende Weise erhaltene Rohfaser ist ein Gemenge von reiner Cellulose mit mehr oder weniger anderweitigen Stoffen, je nach der Substanz, aus welcher sie abgeschieden worden ist. Die Rohfaser der Gramineen (Wiesenheu, Stroh und Spreu der Cerealien) ist verhältnismäßig am reinsten, sie enthält aber immer noch in 100 Teilen 2—3 Teile, die Rohfaser des Kleeheus aber 3—5 Teile Proteïnsubstanz; in der Rohfaser, welche man aus dem unter dem Einfluß jener Futtermittel produ-

Digitized by Google

zierten Darmkot dargestellt hat, findet man, nach dem Stickstoffgehalt berechnet, noch mehr Proteïnsubstanz, beziehungsweise 4—5 % und selbst 9—10 %. Aber auch nach Abzug der Proteïnsubstanz und der entsprechenden Menge von Kohlenstoff ꝛc. ist die Elementarzusammensetzung des Restes immer noch wesentlich verschieden von derjenigen der reinen Cellulose; die proteïnfreie Rohfaser der Gramineen enthält stets 1—2 %, die des Kleeheus 3—4 %, und die des entsprechenden Darmkotes sogar 3—4 % bzw. 5—7 % mehr Kohlenstoff als die Cellulose.

Aus dem Grunde ist seiner Zeit

b) das Verfahren von Fr. Schulze, als reinere Cellulose liefernd, in Vorschlag gebracht worden. Wenngleich dasselbe jetzt nur wenig mehr zur Anwendung kommt, so möge es hier doch im Zusammenhang mit anderen vorgeschlagenen Methoden kurz beschrieben werden.

2—5 g der Futtermittel werden successiv mit Wasser, Alkohol und Äther extrahiert, getrocknet und zerkleinert.

Alsdann giebt man auf 1 Teil Trockensubstanz 0,8 Teile chlorsaures Kalium und 12 Teile Salpetersäure von 1,10 spez. Gewicht hinzu, und läßt hiermit in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Gefäß 12—14 Tage bei einer 15° C. nicht übersteigenden Temperatur stehen.

Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit etwas Wasser, filtriert und wäscht zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser nach. Nach Beendigung des Auswaschens spült man den Inhalt des Filters in ein Becherglas und digeriert etwa $^3/_4$ Stunde bei ungefähr 60° C. mit Ammoniakflüssigkeit (1 Teil käufliches Ammoniak auf 50 Teile Wasser), sammelt auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit derselben kalten Ammoniakflüssigkeit nach, bis das Filtrat ganz farblos abläuft und wäscht darauf mit kaltem und heißem Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther völlig aus.

Man hat vor allen Dingen während der Maceration ein Steigen der Temperatur über 15° C. zu vermeiden, da die oxydierende Wirkung leicht zu energisch auftritt und bei mangelhaftem Schutz vor strahlender Wärme sogar Explosionen stattfinden können; wenn die Gläser jedoch in richtig temperierten Räumen stehen, so ist kaum eine Erhöhung des Druckes zu bemerken. — In der nach obigem Verfahren abgeschiedenen „Rohcellulose" ist immer noch eine kleine Menge Proteïnsubstanz enthalten, welche auf die Trockensubstanz der ursprünglichen Masse berechnet, bei verschiedenen Futtermitteln übereinstimmend nahezu 0,5 %, bei den betreffenden Kotsorten 0,7—0,8 % beträgt. Nach Abzug dieser Proteïnsubstanz berechnet sich die Elementarzusammensetzung des Restes fast genau wie die der reinen Cellulose und ist entschieden als solche anzusprecheu. Da die Kotcellulose um ein weniges reicher an Kohlenstoff gefunden wurde, als die Futtercellulose, so scheint es rätlich zu sein, die erstere etwas länger macerieren zu lassen, anstatt 12—14 vielleicht 14—16 Tage.

c) Verfahren von W. Hoffmeister. W. Hoffmeister[37]) hat das Verfahren von Fr. Schulze dahin abgeändert, daß er die Substanz mit hinreichender Salzsäure von 1,05 spez. Gewicht (meistens genügten auf 1 Teil Substanz 6 Teile Salzsäure) übergießt, dann so viel chlorsaures Kalium zusetzt, als sich unter öfterem Umschütteln im Verlauf der Reaktion — dieselbe ist durchweg in 24 Stunden beendet — löst.

Hoffmeister findet aber wie ebenso früher C. Krauch und der Verf., daß das Chlor[38]) auch die Cellulose angreift und hat, wenn auch nicht für

[37]) Landw. Jahrbücher 1888. S. 241 u. 1889. S. 767.

[38]) Nach H. Müller soll Bromwasser Cellulose bei 20° C. im zerstreuten Tageslicht nicht angreifen, dagegen alle übrigen Bestandteile der rohen Pflanzenfaser in in Wasser und Ammoniak lösliche Produkte überführen.

Digitized by Google

die praktische Futtermittelanalyse, so doch für eingehendere wissenschaftliche Versuche folgendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung reiner Cellulose vorgeschlagen:

Die thunlichst zerkleinerte Pflanzenmasse wird erst mit Äther und um die Extraktionsrückstände des Eisessigs und Ammoniaks möglichst rein zu erhalten — um nur reine Cellulose zu gewinnen, ist es überflüssig — mit Alkohol und Wasser extrahiert, vollständig getrocknet und in einem Kolben mit Kühlvorrichtung mit mindestens der 5fachen Menge Eisessig im Wasserbade bei 88—92° C. — nur erst bei 95—98° C. findet schwache Zuckerbildung aus Cellulose statt — digeriert. Den stärkemehlhaltigen Stoffen setzt man auf 20 cc Eisessig 1 Tropfen conc. Salzsäure zu; für stärkefreie Stoffe wird nur Eisessig verwendet. Erstere behandelt man unter jeweiligem Umschwenken 3—4 Stunden in dieser Weise, letztere mindestens 2 Tage. Für verholzte Stoffe empfiehlt sich eine häufigere Digestion mehr als eine sehr lange Zeit andauernde.

Hiernach wird abfiltriert und der Rückstand in derselben Weise mit starker Ammoniakflüssigkeit behandelt, indem man dieselbe erst zum Sieden erhitzt und nun allmählich, während etwas Ammoniak verdunstet, die Temperatur erhöht.

Es wird filtriert[39]) und der ausgewaschene und getrocknete Rückstand unter öfterem Umschütteln 24 Stunden mit reichlichen Mengen Kupferoxydammoniak[40]) ausgezogen.

Die Flüssigkeit ist bei viel vorhandener, zugänglicher Cellulose anfänglich gallertartig und wird schließlich nach dem Lösen syrupdick. Man läßt absetzen und filtriert die klare Flüssigkeit durch einen Pfropfen von Glaswolle. Der ungelöste Rest wird noch einige Male mit Ammoniak und wenn nötig mit Kupferoxydammoniak übergossen. Filtriert die Flüssigkeit durch die Glaswolle nicht mehr, so spült man den Rest von dem Filter mit Ammoniak zurück, läßt absitzen und filtriert von neuem.

Der Rückstand wird im Kolben unter Vermeidung starker Erhitzung mit Salzsäure neutralisiert, digeriert, ausgewaschen und wiederum mit Kupferoxydammoniak ausgezogen; diese Operationen werden so oft wiederholt, bis keine Cellulose mehr gelöst wird. Es bleibt von holzigen Substanzen eine braune körnige Masse zurück, die, wenn man genügend oft operiert hat, keine Cellulose mehr enthält, wovon man sich überzeugen kann, wenn man dieselbe vorsichtig mit dem Chlorgemisch behandelt. Sie wird darin gelbbräunlich und löst sich, nachdem sie ausgewaschen, vollständig in Ammoniak.

Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man nach Entfernung aller Cellulose den Rest mit Eisessig anhaltend kocht; dann löst er sich nach dem Auswaschen ebenfalls in Ammoniak. Die klare Lösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak wird in einer flachen Schale auf dem Wasserbade bei gelinder Temperatur verdampft, nach dem Erkalten mit Wasser, dann mit Salzsäure bis zur saueren Reaktion und Alkohol versetzt und der Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt. Mit den späteren Auszügen verfährt man ebenso, bringt die Cellulose auf dasselbe Filter, wäscht mit verdünntem, zuletzt etwas Ammoniak enthaltendem Alkohol, um noch geringe Mengen färbender Substanzen zu entfernen, aus, und will man schöne Präparate erzielen und das gummiartige Eintrocknen vermeiden, am Schluß mit concentriertem Alkohol und

---

[39]) Um ein Festkleben des Rückstandes an das Filtrierpapier zu vermeiden, wird zuletzt mit Weingeist ausgewaschen.

[40]) Das Kupferoxydammoniak wird in der Weise bereitet, daß man eine beliebige Menge von Kupfersulfat mit so viel Ammoniak fällt, bis eine eben entstehende dunklere Färbung der Flüssigkeit einen kleinen Überschuß von Ammoniak anzeigt, den entstandenen Niederschlag durch Dekantation wiederholt mit Wasser auswäscht, in der Kälte mit Wasser und so viel Natronlauge übergießt, daß der anfangs grüne Niederschlag hellblau wird, dann auf gleiche Weise auswäscht und den Rückstand in stärkstem Ammoniak löst.

Digitized by Google

wasserfreiem Äther, womöglich unter Benutzung der Saugpumpe, auf welche Weise es gelingt, jede Form der Cellulose als rein weißes feines Pulver zu erhalten.

Ein Verlust an Cellulose dann, wenn die Substanz durch Kupferoxydammoniak noch nicht völlig erschöpft ist, ist nicht zu befürchten, da sie nach dem Ansäuern mit Salzsäure unlöslich und bei der nächsten Extraktion gewonnen wird.

Die so erhaltene Cellulose kann dann nach Belieben auf ihre löslichen Formen untersucht werden.

d) Verfahren von G. Lange[41]). G. Lange hat auf Grund der Beobachtung von Hoppe-Seyler, daß Cellulose beim Schmelzen mit stärkstem Ätzalkali bis zu 200° C. nicht merkbar angegriffen wird, während nach seiner eigenen Beobachtung das Lignin in Cellulose und Ligninsäure gespalten wird, folgende Methode zur Bestimmung von Cellulose in Vorschlag gebracht:

Je 10 g der auf ihren Cellulosegehalt zu untersuchenden Substanz werden mit dem 3—4 fachen Gewicht reinen Ätzkalis und etwa 30—40 cc Wasser in eine geräumige, ziemlich steile tubulierte Retorte gebracht, diese sodann mittelst eines Glasstöpsels geschlossen und im Ölbade erhitzt. Die Temperatur des Ölbades wird durch ein Thermometer, dessen Kugel sich mit dem Boden der Retorte in gleicher Höhe befindet, gemessen. Bei etwa 140° C. tritt unter lebhaftem Schäumen das Sieden ein; die Temperatur wird nach und nach bis gegen 180° C. gesteigert und das Erhitzen etwa 1 Stunde fortgesetzt. Das Aufschäumen ist dann vorüber. Die Massen in der Retorte fallen zusammen, glätten sich und trocknen schließlich ein: Ende der Reaktion. Die Retorte wird aus dem Ölbade entfernt, der Inhalt nach dem Erkalten auf etwa 80° C. mit heißem Wasser versetzt und vorsichtig unter gründlichem Nachwaschen mit heißem, schließlich mit kaltem Wasser in ein Becherglas gespült. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch alsbald ein dickflockiger Niederschlag, durchsetzt von Celluloseteilchen, die in der starken Lauge noch suspendiert geblieben waren, entsteht; durch die Säure wird die Cellulose quantitativ ausgefällt. Der Inhalt des Becherglases wird durch vorsichtigen Zusatz sehr verdünnter Natronlauge eben schwach alkalisch gemacht, so daß alle ausgefällten Substanzen mit Ausnahme der Cellulose wieder in Lösung gehen. Mit starker Wasserstrahlpumpe wird über einem aus einem Stück bestehenden, siebartig fein durchlöcherten Platinkonus abgesaugt, der Rückstand im Trichter tüchtig mit heißem und kaltem Wasser nachgewaschen, aus dem Trichter entfernt, in Alkohol digeriert, wieder abgesaugt und mit Äther gewaschen, schließlich auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen. Durch Veraschen des Rückstandes und Subtraktion des Gewichts der Asche vom Gesamtgewicht des erhaltenen Produktes findet man den Gehalt an reiner Cellulose. Der ganze Prozeß erfordert bei einiger Übung einen Zeitaufwand von nur 5—6 Stunden und bietet den Vortheil großer Genauigkeit des erhaltenen Resultates, da ja die Cellulose, wie oben bemerkt, durch das Schmelzen nicht angegriffen wird.

8. Bestimmung der Asche.

Etwa 10 g der lufttrockenen Substanz werden in einer Platinschale bei anfangs kleiner Flamme verbrannt.

Es ist zweckmäßig, sobald ein vollständiges Verkohlen stattgefunden hat, die Flamme zu löschen; es findet alsdann durch allmähliches Verglimmen im Innern der verkohlten Substanz ein fast vollständiges Veraschen statt, worauf man in den meisten Fällen zur Erzielung einer schön

[41]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie. Bd. 14. S. 283.

Digitized by Google

weißen Asche nur nötig hat, die Substanz einmal mit Wasser anzufeuchten, dieselbe trocknen zu lassen und nun noch einige Zeit einer stärkeren Flamme auszusetzen.

Bei Substanzen, welche viel Salze enthalten, ist man gezwungen, die noch Kohlenteile enthaltende Asche mit Wasser auszulaugen und den Rückstand weiter zu verbrennen. Man erhält in kurzer Zeit auf diese Weise eine thunlichst von Kohle freie Asche, welche mit der erhaltenen Lauge vereinigt, zur Trockene verdampft, nochmals schwach geglüht und gewogen wird. Zur Ermittelung des Gehaltes an „Reinasche" d. h. der von Kohle, Sand und Kohlensäure freien Asche verfährt man nach S. 204.

9. Prüfung der Futtermittel auf Qualität.

(Schimmel- und Fäulnißpilze, von A. Emmerling[42]).)

Zu den Kulturversuchen dienen Erlenmeyer'sche Kölbchen von ca. 50 cc Inhalt, welche mit Baumwolle verschlossen durch 2stündiges Erhitzen auf ca. 150° C. (oder eine Stunde bei 160° C.) im Thermostaten sterilisiert werden. Auch das destillierte Wasser wird vor dem Versuch in üblicher Weise (durch Kochen in demselben Kölbchen) sterilisiert.

Die Entnahme einer kleinen Probe fand bei Ölkuchen bisher in folgender Weise statt: Mehrere Holzfeilen und ein Löffelbohrer werden frisch ausgeglüht, nach dem Erkalten wird ein Stück des Kuchens mittelst einer der Feilen angefeilt und dann mittelst des Bohrers an der angefeilten Fläche von unten nach oben so angebohrt, daß die Feilspäne direkt in das darunter gestellte sterilisierte Erlenmeyer'sche Kölbchen fallen, welches sofort wieder mit seinem Baumwollstöpsel versehen wird.

Bei Kuchenmehlen, Futtermehlen 2c. werden die Einsender veranlaßt, wenn möglich Kölbchen selbst zu sterilisieren, und eine Probe mit einem frisch ausgeglühten Werkzeug einzufüllen.

Andernfalls werden die für den Versuch erforderlichen kleinen Mengen direkt aus der Originalflasche oder sonstigem Gefäß entnommen, in welcher das zu prüfende Mehl verpackt war.

Stets dienen nur kleine Proben zu den Versuchen, welche gleichzeitig zwei bis dreimal oder noch öfter angesetzt werden. Die hinzuzufügende Wassermenge muß ausreichen, um das Material zu durchfeuchten. In der Regel wird ein kleiner Überschuß von Wasser angewendet oder wenn man eine größere Probenzahl gleichzeitig ansetzt, bald mehr, bald weniger Wasser.

Die Baumwollverschlüsse werden dann in üblicher Weise an ihrer Außenseite angebrannt und die Kölbchen 24 Stunden einer Temperatur von 35° C. ausgesetzt.

Hierzu kann irgend ein Brutofen verwendet werden. Der in der Versuchsstation Kiel gebräuchliche Apparat ist in der Chemiker Zeitung 1885 Nr. 15 bildlich dargestellt und beschrieben, seither jedoch der besseren Haltbarkeit wegen von Kupfer statt von Weißblech angefertigt worden. Das Gas, welches zur Speisung des kleinen Brenners dient, wird in Kiel durch

[42]) Nach einer freundlichen persönlichen Mittheilung desselben hier aufgenommen.

Digitized by Google

ein Natronkalkrohr gereinigt, damit das Kupfer des Apparates, der fast das ganze Jahr ununterbrochen erwärmt wird, weniger durch Sulfatbildung angegriffen wird.

Die Untersuchung geschieht dann in folgender Weise:

Zunächst wird der Geruch constatiert. Eine stärkere Entwicklung von Fäulnisbakterien ist in der Regel schon an dem Geruche bemerkbar. Letzterer bildet überhaupt ein charakteristisches Moment für die Beurteilung des Grades von Fäulnis, Zersetzung, Gährung, welche infolge der angegebenen Behandlung stattgefunden hat. Ein Tröpfchen der Flüssigkeit wird ferner bei stärkerer Vergrößerung auf Bakterien geprüft.

Der Ref. betrachtet diese Untersuchung nur als eine Vorprüfung. Derjenige, der sie regelmäßig ausführt, lernt wenigstens unterscheiden, ob das mikroskopische Bild ein solches ist, wie es sehr häufig bei demselben Futtermittel beobachtet werden kann, oder ob sich Neues, Fremdartiges, Auffallendes darbietet.

In letzterem Falle würde eine Reinzüchtung der betreffenden Bakterien nach den neueren Methoden der bakteriologischen Forschung erforderlich werden, besonders in den Fällen, wo die Prüfung des Futtermittels durch irgend welche bei den betreffenden Tieren beobachteten Gesundheitsstörungen veranlaßt wurde.

Diese eingehendere Prüfung würde aber durch einen Bakteriologen von Fach vorzunehmen sein, falls nicht etwa demjenigen, der die erste Untersuchung ausgeführt hat, selbst die erforderliche Übung und Erfahrung zur Seite stehen.

Der Rest des Inhalts des Kölbchens wird auf Schimmelpilze geprüft. Man spült das Ganze mit Wasser in ein Uhrglas und fischt die herumschwimmenden Schimmelkolonieen, welche nicht selten zu größeren Filzen, Flocken und Häuten vereinigt sind, mit der Nadel heraus und breitet sie behufs mikroskopischer Prüfung auf dem Objektträger aus.

Die mikroskopische Prüfung ist erforderlich, da ähnliche Häute auch durch Bakterien (Zoogloeen) gebildet werden, die der weniger Geübte ohne die mikroskopische Beobachtung mit Schimmel verwechseln kann (vgl. weiter unten die Abbildungen von Schimmelpilzen und Bakterien). Aus dem Befund bzw. der Größe und Zahl der Schimmelhäute sucht man ein Urteil abzuleiten über die Menge der Schimmelkeime bzw. über die Größe der Neigung des betreffenden Futtermittels zum Schimmeln.

Ebenso wenig als man auf kleinere Vorkommnisse von Schimmel ein zu großes Gewicht wird legen dürfen, darf man es unterlassen, in Fällen reichlicher Schimmelentwicklung den Landwirt auf die Gefahren aufmerksam zu machen, welche aus dieser Ursache möglicherweise für seine Tiere entstehen können, und mindestens zu empfehlen, bei der Verfütterung des betreffenden Materials vorsichtig zu sein und ein wachsames Auge auf alle etwa eintretenden Gesundheitsstörungen zu haben.

Eine Verbesserung der beschriebenen Methoden würde sehr wünschenswert sein, besonders nach der Richtung einer vergleichenden quantitativen Schätzung der vorhandenen Sporen niederer Pilze.

Der Ref. beabsichtigt daher, ein Verfahren der Plattenkulturen unter Einhaltung stets gleicher Mengenverhältnisse einzuführen, und hofft aus den

Digitized by Google

Bildern, welche solche Platten darbieten, bzw. Zählung der Kolonieen, Schlüsse mit größerer Sicherheit als nach dem bisherigen Verfahren ableiten zu können.

Ferner empfiehlt derselbe in denjenigen Fällen, welche infolge einer Prüfung nach dem obigen Verfahren als verdächtig zu bezeichnen sind, den betreffenden Landwirten Fragekarten zur Beantwortung zugehen zu lassen, durch welche man später erfährt, ob bei der Verfütterung des pilz- bzw. schimmelhaltigen Futtermittels sich Gesundheitsstörungen irgend welcher Art herausgestellt haben.

Die Sammlung statistischen Materials über die Zuträglichkeit der Futtermittel in ihrer Abhängigkeit von der Qualität, Gegenwart oder Abwesenheit von Pilzen erscheint sehr geeignet, um über die vorliegenden Fragen Licht zu verbreiten und dem Sachverständigen eine größere Sicherheit des Urteils zu verleihen.

B. Untersuchung der Futtermittel im besonderen.

I. Grün- und Rauhfutter.

1. Probenahme.

Wenn die zur Analyse zu verwendende Probe der mittleren Beschaffenheit eines größeren Haufens oder Vorrates möglichst nahe entsprechen soll, so läßt man die ganze Futtermasse umstechen und nimmt von verschiedenen Stellen des Vorrates jedesmal eine Handvoll heraus, im ganzen 10—20 und mehr Einzelproben. Die so aufgenommene größere Quantität des Futters wird auf der Häckselade zu feinem Häcksel geschnitten und der Häcksel gehörig durch einander gemengt, bevor man zu der Probenahme für die Analyse schreitet; hierzu genügt ca. 1 kg.

Von Grünfutter ist eine größere Menge des Häckfels erforderlich, nämlich 4—5 kg.

Bei genauen Fütterungsversuchen muß man von dem betreffenden, den Tieren zugewogenen Futter während der ganzen Dauer der Fütterungsperiode alltäglich, bzw. alle 2 oder 3 Tage, eine Handvoll (besser noch, jedesmal einen aliquoten Teil) zurücklegen, vor Staub ꝛc. bewahrt aufheben und dann später das Ganze zu feinem Häcksel zerschneiden, um daraus die für die Analyse bestimmte Probe zu entnehmen. Oftmals wird es auch zweckmäßig sein, die fein zerschnittene Masse zunächst mittelst Siebe in verschiedene Teile zu zerlegen und von jedem derselben eine aliquote Menge abzuwägen.

2. Wasser-Bestimmung (und Zerkleinerung).

Von dem feinen Häcksel wird eine bestimmte Gewichtsmenge (also bei Trockenfutter etwa 1000—1500 g, bei Grünfutter 4000—5000 g) abgewogen, auf Hürden mit Papierunterlage in dünner Schicht ausgebreitet in einem Lufttrockenschrank[43]) bei ca. 50°—60° C. so lange vorgetrocknet, bis die Masse bröcklich und spröde geworden ist und mit der Schrotmühle gemahlen bzw. gepulvert werden kann. Alsdann nimmt man die Hürden

[43]) In den agrik.-chem. Laboratorien hat man für den Zweck große 1,5 m hohe, 70—80 cm tiefe und breite Trockenschränke, welche durch einen um die Feuerung gelegten Luftkanal (evt. auch durch Gasflamme) erwärmt werden.

Digitized by Google

heraus, läßt das getrocknete Futter 1—2 Stunden an der Luft liegen, damit dasselbe bei gewöhnlicher Lufttemperatur wieder so viel Wasser aufnimmt, als etwa beim Mahlen aufgenommen werden könnte, wägt dann die Gesamtmasse zurück und pulverisiert mit der Schrotmühle.

Als Schrotmühlen sind eine ganze Anzahl in Gebrauch; ich habe seit Jahren die untenstehende Art[44]), welche den Vorzug bietet, daß der Mantel m abgenommen und der Konus k ꝛc. gereinigt werden kann, ohne daß die Mühle sonstwie auseinandergenommen zu werden braucht.

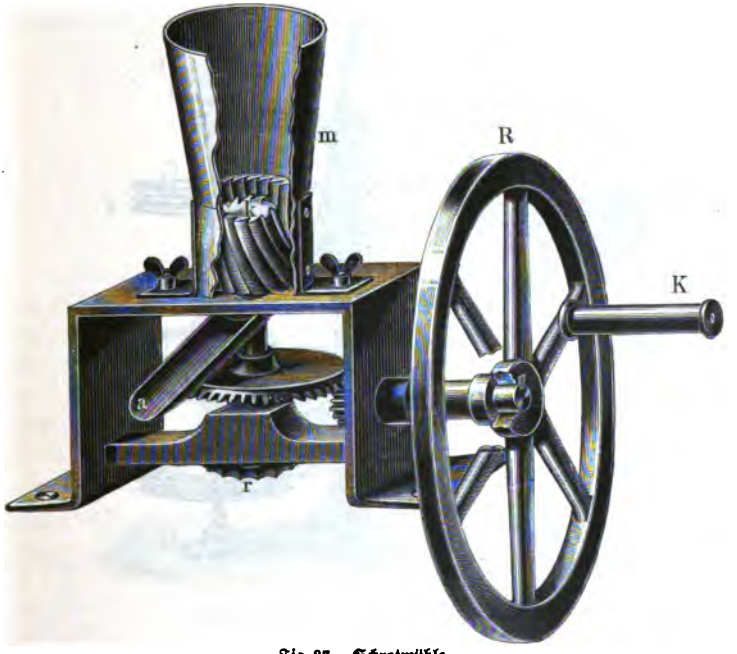


Fig. 27. Schrotmühle.

Bei a fließt die geschrotene Masse in eine vorgesetzte Blechschale; an dem unteren Rad r ist eine Vorrichtung zum Hoch- und Niedrigstellen des Konus k angebracht. Auch läßt sich durch mehr oder weniger kräftiges Anschrauben des Mantels m eine engere und weitere Stellung der Mühle bewirken.

Wir treiben die Mühle durch einen Wassermotor von $^1/_8$ Pferdekraft, indem die Kurbel K fehlt und das Rad R durch eine Schnur mit dem Triebrad des Wassermotors verbunden wird.

In vielen Fällen genügt die Zerkleinerung mit der Schrotmühle allein nicht; besonders bei Getreidekörnern ist eine feinere Pulverisierung erforderlich, um übereinstimmende Resultate z. B. für die Stärkebestimmung zu erhalten.

M. Märcker hat für den Zweck die umstehende Zerkleinerungsmühle[45]) construiert: A ist eine eiserne Schale mit gerippter Bodenplatte aus Hartguß oder Guß-

[44]) Dieselbe ist von Schlossermeister A. Husadel-Münster i. W. (Kathagen) angefertigt worden.

[45]) Dieselbe wird von Mechaniker Dreefs in Halle a./S. geliefert.

Digitized by Google

stahl und einem in der Schale excentrisch befindlichen Läufer B; durch eine Transmission F wird das Übertragungssystem C_1 bis C_3 in Bewegung gesetzt und hierdurch die Schale A und der Läufer B in eine entgegengesetzte Rotation versetzt. Durch die Bleigewichte bei D wird ein Druck des Läufers B auf die Grundplatte A je nach Bedürfnis — bei schwerer zerkleinerbaren Materialien stärker — ausgeübt. Durch einen gut schließenden, auf beistehender Zeichnung nicht angebrachten Blechdeckel über A wird das Verstäuben der feinpulverigen Substanzen verhindert. Die Mühle kann durch einen kleinen Wasser- oder Dampfmotor, eine Gaskraftmaschine oder auch ein Schwungrad in Bewegung gesetzt werden.

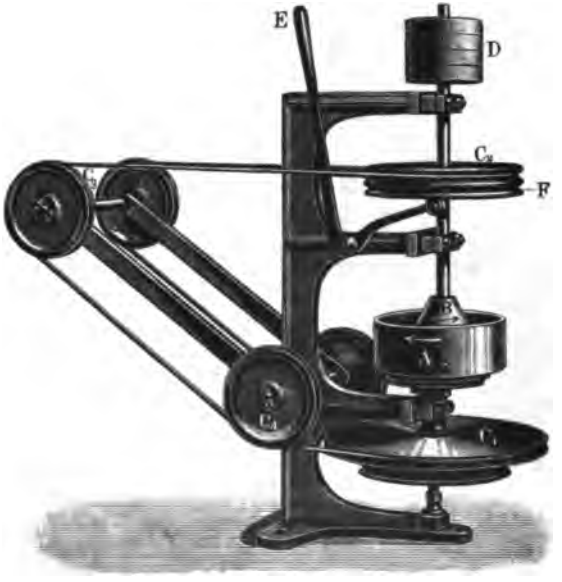


Fig. 28. Zerkleinerungsmühle von M. Märcker.

Von der gepulverten Masse werden 5—10 g in Trockenkölbchen abgewogen und einige Zeit bei 105° C. weiter getrocknet, um alles Wasser zu entfernen und zu bestimmen.

Die Berechnung des ursprünglichen Wassergehaltes ist folgende: Angenommen, es seien

	I. Rauhtrockenfutter	II. Grünfutter
ursprünglich abgewogen	1005,28 g	4020,55 g
diese geben nach dem Trocknen bei 50—60° C.	921,10 „	598,68 „
Ferner mögen	7,5865 g	8,1435 g
bei 105° C. noch verlieren	0,5216 „	0,4587 „
also Wasser in Proc.	6,87 %	5,63 %
oder Trockensubstanz	93,13 „	94,37 „

Man kann nun die in 921,10 g noch vorhandene Wassermenge nach der Gleichung $x : 921{,}10 = 0{,}5216\text{ g} : 7{,}5865$, oder einfacher nach dem Ansatz $\frac{921{,}10 \times 6{,}87}{100} = 63{,}279$ g berechnen; diese von 921,10 g abgezogen, er-

Digitized by Google

geben den wirklichen Trockensubstanz-Gehalt. Aber noch einfacher ist, wenn man von der letzteren procentischen Trockensubstanz ausgeht und auf die ursprüngliche Masse direkt berechnet; wenn die bei 50—60° C. vorgetrocknete Substanz 93,13% bzw. 94,37% enthält, so ergiebt sich für die ursprüngliche Masse

Rauhfutter: $\frac{921{,}10 \times 93{,}13}{100} = 857{,}820$ g

Grünfutter: $\frac{598{,}68 \times 94{,}37}{100} = 564{,}974$ g

also procentischer Gehalt der ursprünglichen Masse an Trockensubstanz:

$\frac{857{,}820 \times 100}{1005{,}28} = 85{,}33\,\%$ $\qquad$ $\frac{564{,}974 \times 100}{4020{,}55} = 14{,}05\,\%$

3. Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile

erfolgt nach den vorstehend beschriebenen Methoden in der lufttrocknen Substanz. Um die gefundenen Resultate auf ursprüngliche Substanz zu berechnen, hat man die gefundenen Zahlen einfach nach der Gleichung:
für I $x : 85{,}33 = 1 : 93{,}13$ $(= 0{,}9162)$ mit 0,9162 für Rauh-Trockenfutter
für II $x : 14{,}05 = 1 : 94{,}37$ $(= 0{,}1489)$ mit 0,1489 für Grünfutter
zu multiplicieren.

Für gewöhnlich wird man indes die für die lufttrockne Substanz gefundenen Zahlen erst auf wasserfreie und von da auf ursprüngliche Substanz berechnen, um auch die Zusammensetzung der Trockensubstanz zu finden. Man hat dann die gefundenen Zahlen nach der Gleichung:

I $x : 100 = 1 : 93{,}13$ $(= 1{,}074)$ mit 1,074
II $x : 100 = 1 : 94{,}37$ $(= 1{,}059)$ mit 1,059

zu multiplicieren, um die Zusammensetzung der Trockensubstanz zu erhalten; und die Procentzahlen hierfür mit $\frac{85{,}33 \times 1}{100} = 0{,}8533$ (für I) und mit 0,1405 (für II) zu multiplicieren, um die proc. Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz zu finden. Ein Beispiel wird dieses näher erläutern.

I. Rauhtrockenfutter (Wiesenheu).

	Lufttrockene Substanz %	mal 1,074	Trocken-Substanz %	mal 0,8533	Ursprüngliche Substanz %
Wasser	6,87		—		14,67
Rohprotein	9,58		10,29		8,78
Rohfett	2,57		2,76		2,36
Nfreie Extraktstoffe	46,60		50,03		42,68
Holzfaser	28,97		31,11		26,55
Asche	5,41		5,81		4,96

II. Grünfutter (Rotklee vor der Blüte).

	Lufttrockene Substanz %	mal 1,059	Trocken-Substanz %	mal 0,1405	Ursprüngliche Substanz %
Wasser	5,63		—		85,95
Rohprotein	18,67		19,77		2,78
Rohfett	3,87		4,09		0,57
Nfreie Extraktstoffe	40,76		43,26		6,07
Holzfaser	21,55		22,82		3,21
Asche	9,52		10,08		1,42

Digitized by Google

II. Sauerfutter, Preßfutter (Ensilage), Schnitzel (frisch und eingesäuert).

Die Probeentnahme, Vorbereitung für die Analyse, die Wasser-Bestimmung und Berechnung erfolgt wie unter Nr. I bei Rauh- und Grünfutter.

Sollte das Sauer- und Preßfutter sehr wasserreich sein, so daß Wasser abtropft oder doch ins Papier eindringt, so muß das Vortrocknen bei 50° bis 60° C. in großen flachen Porzellanschalen vorgenommen werden.

Beim Trocknen dieser Futterstoffe geht ein Teil des Stickstoffs in Form von Ammoniak und der organischen Säuren in Form von flüchtigen Säuren (Essigsäure 2c.) verloren; man findet daher für diese Futterstoffe durch obige Wasser-Bestimmung leicht zu wenig Trockensubstanz. Für ganz genaue Untersuchungen ist daher die Menge der flüchtigen Stickstoff-Verbindungen und Säuren durch Bestimmung in der frischen und getrockneten Substanz zu ermitteln und die Differenz der in üblicher Weise gefundenen Trockensubstanz zuzuzählen. Für die Bestimmung des Stickstoffs und der freien Säuren an sich ist dieser Umstand ganz unbedingt zu beachten.

O. Kellner[46]) fand z. B. erhebliche Verluste an Stickstoff im Sauerfutter, wenn er den flüchtigen Stickstoff in Form von Ammoniak 2c. nicht berücksichtigte. Auch findet man in dem bei 50—60° C. vorgetrockneten Sauerfutter entweder keine oder doch erheblich weniger freie Säure als im frischen Zustande. Um daher Gesamtstickstoff und freie Säure zu finden, darf man nicht wie bei Trockenfutter die vorgetrocknete, sondern muß man die ursprüngliche frische Masse verwenden.

1. Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs.

Zur Ermittelung des Gesamt-Stickstoffs kann man wie folgt verfahren:

a) 100 g (bei feinstengeligem), 200 g und mehr (bei grobstengeligem Material) des thunlichst fein zerschnittenen Sauer- bzw. Preßfutters werden wie bei Stallmist S. 141 nach und nach portionsweise in 100—200 cc der für die Kjeldahl-Methode bestimmten Schwefelsäure, welche sich in einer geräumigen, vorher nebst Pistill gewogenen Porzellanschale befindet, nach und nach in kleinen Portionen eingetragen, indem man mit dem Pistill langsam rührt und die härteren Stücke leise zerdrückt. Man trägt erst eine neue Portion ein, wenn die vorherige der Hauptsache nach zergangen ist. Bei feinstengeligen und feuchten Futtermassen zergeht alles infolge der natürlichen Erhitzung verhältnismäßig rasch zu einem gleichmäßigen mehr oder weniger dünnen Brei; bei grobstengeligen Massen (wie Mais, Lupinen 2c.) unterstützt man die Aufschließung dadurch, daß man die Schale in ein mäßig erwärmtes Sandbad setzt und unter öfterem Umrühren mit dem Pistill so lange erhitzt, bis die gröberen Stücke zergangen sind. Alsdann läßt man unter Bedecken der Schale erkalten, wägt und verwendet von dem tüchtig durchgerührten gleichmäßigen Brei 30—50 g zur weiteren vollständigen Verbrennung. Diese werden direkt in die für

[46]) Landw. Versuchsst. Bd. 32. S. 56 und Chem. Ztg. 1890. S. 905.

Digitized by Google

die Kjeldahl-Bestimmungen verwendeten Kolben auf einer größeren Wage, die noch 1 cg anzeigt, — diese Genauigkeit ist für die angewendete größere Menge ausreichend — abgewogen, mit noch weiteren 10 cc Schwefelsäure, sowie 1 Tropfen Quecksilber versetzt, anfänglich mit ganz kleiner Flamme erhitzt und diese erst gesteigert, wenn das überschüssige Wasser verdampft ist. Im übrigen wird wie sonst verfahren.

Auf diese Weise erhält man stets gleichmäßige und übereinstimmende Resultate für den N-Gehalt dieser Futtermittel.

Ist in dem Sauerfutter eine beträchtlichere Menge Salpetersäure vorhanden oder zu vermuten, so nimmt man auf 300 cc conc. Schwefelsäure ursprünglich etwa 100 cc Phenol-Schwefelsäure (vergl. S. 153).

b) Oder man befeuchtet nach O. Kellner (l. c.) die zerschnittene Sauerfuttermasse mit verdünnter Salzsäure, trocknet hiermit bei 50—60° C., zermahlt die vorgetrocknete Masse und bestimmt den Stickstoff in der lufttrocknen Substanz. Auf diese Weise wird nach Kellner's Versuchen das freie Ammoniak bzw. kohlensaure Ammon vor Verflüchtigung geschützt. Zwar fällt durch die Bindung von Salzsäure die Bestimmung der Trockensubstanz etwas zu hoch aus; indes wird dieses Plus durch die Verflüchtigung von aromatischen Produkten und flüchtigen Säuren mehr als aufgewogen. Nach F. W. A. Woll[47]) soll indes die Besprengung mit Salzsäure beim Trocknen des Sauerfutters nicht oder nur unwesentlich mehr an Stickstoff ergeben haben.

c) Ferner kann man 100—200 g fein zerschnittenes Sauerfutter in einen weithalsigen Kolben füllen, diesen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschließen, durch dessen eine Öffnung ein Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens führt und durch dessen andere Öffnung ein Glasrohr bis unter den Pfropfen mündet; ersteres Rohr dient als Zuleitungs-, letzteres als Ableitungsrohr. Man setzt den Kolben in ein Wasserbad, erwärmt dieses bis zum Kochen und leitet trockne, ammoniakfreie Luft durch, indem man die aus dem Kolben austretende Luft durch verdünnte Schwefelsäure streichen läßt. Letztere versetzt man nach hinreichendem Durchleiten von trockner, ammoniakfreier Luft mit überschüssiger gebrannter Magnesia, destilliert mit vorgelegtem Kühler, indem man die Dämpfe in titrierter Schwefelsäure auffängt und diese wie üblich zurücktitriert. Auf diese Weise erfährt man den flüchtigen Ammoniak-Stickstoff, den man zu dem in der lufttrocknen, gepulverten Substanz gefundenen Stickstoff hinzuaddiert, um die gesamte Menge Stickstoff zu erhalten. Hierbei muß man selbstverständlich den in der lufttrocken gemachten Substanz gefundenen Stickstoff erst auf die frische natürliche Substanz umrechnen und zu diesem den für die frische Substanz gefundenen Ammoniak-Stickstoff hinzuaddieren.

2. Bestimmung der freien Säuren.

100 g oder 200 g des thunlichst fein zerschnittenen, gut gemischten Sauerfutters werden in einen weithalsigen 1 oder 2 Liter-Kolben gebracht, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und unter öfterem, tüchtigem Um-

[47]) Landw. Versuchsst. Bd. 36. S. 161.

Digitized by Google

schütteln mehrere Stunden stehen gelassen. Darauf filtriert man 100 oder 200 cc ab und titriert mit Alkalilauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Die gefundene Menge Säure rechnet man je nach dem Vorwalten der einen oder anderen auf Essigsäure oder Milchsäure um.

Um über die Natur der Säuren Aufschluß zu erhalten, werden 200 cc des Filtrats mit vorgelegtem Kühler — am besten unter Einströmenlassen von Wasserdampf — bis auf etwa 100 cc abdestilliert, das Destillat in derselben Weise mit Alkalilauge titriert und diese Säure als freie Essigsäure berechnet.

Die rückständigen 100 cc werden mit 150 cc Wasser verdünnt, mit etwas Schwefelsäure wie vorhin destilliert, das Destillat wieder titriert, um so die Menge der gebundenen flüchtigen Säure (Essigsäure) zu finden.

1 cc Normalalkali = 0,06 g Essigsäure = 0,09 g Milchsäure.

3. Bestimmung des Fettes.

Der Ätherextrakt der getrockneten Sauerfuttermasse schließt stets mehr oder weniger freie organische Säuren bzw. aromatische Produkte ein. Um diese annähernd aus dem Fett zu entfernen, wird der Ätherextrakt wiederholt mit kochend heißem Wasser durchgeschüttelt, filtriert und das rückständige, an der Luft abgetrocknete Fett wieder in Alkohol und Äther gelöst, letztere verdunstet und der Rückstand, nach hinreichendem Trocknen bei 90—100° C., gewogen.

III. Schlempe, Pülpe, Melasse, Treber, Trester etc.

Für die Probenahme ist zu berücksichtigen, daß der Inhalt der Bottiche bzw. Gefäße, worin sich diese dickflüssigen Massen befinden, tüchtig durchgerührt und die Probe wegen der leichten Zersetzung derselben besonders im Sommer alsbald nach der Entnahme versandt und untersucht wird.

1. Bestimmung des Wassers.

Nur die Treber und Trester lassen sich durch flaches Ausbreiten in großen Schalen bei ca. 50—60° C. vortrocknen und dann wie bei Nr. I Grünfutter weiter behandeln. Man wendet für den Zweck 1,0 bis 1,5 kg frische Treber an. Bei den verschiedenen Schlempesorten ist ein Vortrocknen bei ca. 50° C. meistens nicht möglich, weil dieselben nach dem Trocknen so fest an den Wandungen der Porzellanschalen haften, daß die eingetrocknete Masse kaum mit mechanischen Hülfsmitteln von den Wandungen loszutrennen ist.

Man verfährt daher bei diesen Futtermitteln zur Wasserbestimmung zweckmäßig in der Weise, daß man etwa 50—100 g der gut durchgeschüttelten bzw. gut durchgemischten Masse in einer flachen, wenn nötig mit geglühtem Sand beschickten und mit einem Uhrglase bzw. einer Glasplatte zu bedeckenden Porzellanschale abwägt, den Inhalt erst auf dem Wasserbade eindunstet, dann im Trockenschrank bei 105—110° C. so lange trocknet, bis annähernde Gewichtsconstanz eingetreten ist.

Bei stark zuckerhaltigen Flüssigkeiten oder syrupartigen Massen wägt man nur 5—10 g in einer mit Sand beschickten Schale ab, verdünnt zur

Digitized by Google

beſſeren Miſchung mit etwas Waſſer, trocknet zuerſt auf dem Waſſerbade und darauf im Trockenſchrank.

Für ganz genaue Beſtimmungen des Waſſergehaltes empfiehlt ſich ein Austrocknen im Vakuum bei 100° C.

Hat man die Treber ꝛc. wie unter Nr. I Grünfutter vorgetrocknet und gemahlen, ſo verfährt man zur weiteren Unterſuchung der lufttrocknen Subſtanz, wie unter A angegeben iſt.

Laſſen ſich dieſe Art Futtermittel indes hinreichend wie Schlempe, ohne vorgetrocknet zu werden, miſchen, ſo daß man in 10—50 g eine genügende Durchſchnittsprobe vorausſetzen kann, ſo verwendet man einfacher und raſcher zu den weiteren Beſtimmungen die friſche, natürliche Maſſe, nämlich:

2. Zur Beſtimmung des Stickſtoffs.

10—20 g bzw. ſo viel Subſtanz, als 1—2 g Trockenſubſtanz entſprechen; dieſelben werden direkt mit Schwefelſäure ꝛc. verſetzt und nach Kjeldahl verbrannt; oder man kann ſie auch erſt in Hofmeiſter'ſchen Glasſchälchen unter Zuſatz von etwas Gyps auf dem Waſſerbade eindunſten, dann ſamt Schälchen zerdrücken, in einen Kolben bringen und weiter nach Kjeldahl verbrennen. Verſetzt man die urſprüngliche Subſtanz direkt mit Schwefelſäure, ſo muß man, um ein Verſpritzen zu vermeiden, erſt mit kleiner Flamme erwärmen, bis das Waſſer verdunſtet iſt.

Die Trennung der einzelnen Stickſtoffverbindungen erfolgt wie unter A S. 212.

3. Beſtimmung des Fettes.

30—70 g der friſchen Subſtanz, etwa 5—10 g Trockenſubſtanz entſprechend, werden in Hofmeiſter'ſchen Glasſchälchen mit geglühtem Sand und etwas Gyps wie bei Milch auf dem Waſſerbade eingedampft, dann mehrere Stunden im Trockenſchrank bei 95—100° C. getrocknet, aufs ſorgfältigſte verrieben und wie üblich mit waſſerfreiem Äther extrahiert.

4. Freie Säuren.

Dieſelben werden wie bei Sauerfutter ꝛc. S. 247 beſtimmt.

Neuerdings wird der Maiſche zur Erzielung einer reineren, kräftigeren Gährung Schwefelſäure zugeſetzt, nämlich pro 50 kg Schrot 90 bis 120 cc Schwefelſäure von 66° Bé. Solcherweiſe gewonnene Schlempe kann daher, wenn die Säure nicht mit Schlämmkreide, wie anzuraten, abgeſtumpft iſt, freie Schwefelſäure enthalten; es berechnen ſich pro 50 kg Schrot 120—180 g freie Schwefelſäure (SO_3).

Zum Nachweis der freien Schwefelſäure, welche dadurch nachteilig wirkt, daß ſie dem Blut Alkali entzieht, kann man die bei „Eſſig" angeführten Methoden kaum verwenden. Man wird daher in ſolchen Fällen am zweckmäßigſten eine vollſtändige Aſchenanalyſe (Beſtimmung ſämtlicher Baſen und Mineralſäuren) ausführen, um nach Umrechnung auf Salze zu erſehen, ob freie Mineralſäure übrig bleibt. Hierbei kann man die Schwefelſäure direkt in einer abgewogenen Menge Schlempe durch Filtrieren und hinreichendes Auswaſchen im Filtrat nach Anſäuern mit Salzſäure durch Chlorbarium fällen, während man zur Beſtimmung der Phosphor-

Digitized by Google

säure mit kohlensaurem Natrium oder auch etwas Kalihydrat und Salpeter (vergl. Aschenanalyse S. 203 und 207) eindampft, verascht und diese in der Asche bestimmt.

5. Zucker, Dextrin.

Falls eine Bestimmung dieser erforderlich ist, verfährt man (event. nach Concentration) mit einer entsprechenden Gewichtsmenge nach S. 224 bis 231.

6. Holzfaser.

15—40 g Schlempe bzw. Treber, 2—3 g Trockensubstanz entsprechend, werden direkt nach S. 234 unter a behandelt.

7. Asche.

25—50 g werden in einer Platinschale erst auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann wie üblich verbrannt.

Die Stärkeschlempen sind meistens sehr arm an Mineralstoffen (besonders an Kali- und Phosphorsäure).

8. Alkohol.

Sollte die Bestimmung des Alkohols, welcher gewöhnlich nur in Spuren in der Schlempe vorhanden ist, gewünscht werden, so werden nach M. Märcker 3 l Schlempe in eine geräumige Retorte gebracht, welche in einem Wasserbade erhitzt wird und durch deren Tubus man mittelst eines bis auf den Boden der Retorte reichenden Glasrohres Wasserdampf einleitet und so 300 cc bei vorgelegtem Kühler abdestilliert; man ermittelt das spez. Gewicht dieser Flüssigkeit, und berechnet den Alkoholgehalt nach der Alkohol-Tabelle; jedem Alkoholometergrad im Destillat entspricht $^1/_{10}$ Vol.% Alkohol in der Schlempe.

Zum qualitativen Nachweis des Alkohols versetzt man das Destillat mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium (1 Teil Jodkalium auf 5—6 Teile Wasser), fügt darauf verdünnte Kalilauge zu, bis die braune Jodfarbe fast verschwunden ist, stellt kurze Zeit in heißes Wasser und läßt ruhig erkalten; bei Anwesenheit von Alkohol bildet sich ein gelber, krystallinischer Absatz von Jodoform.

9. Glycerin.

Nach H. v. Törrin g[48]) enthalten die Branntweinschlempen im natürlichen Zustande 0,155—0,300 % Glycerin oder 2,5—3,9 % der Trockensubstanz.

Zur quantitativen Bestimmung werden 30 cc Schlempefiltrat in einer Schale auf dem Wasserbade bis auf ca. 5 cc eingedampft, 15 g gebrannter Gyps hinzugefügt, die zu erhärten beginnende Masse gut verrieben und das erhaltene Pulver im Heberextraktionsapparat etwa 6 Stunden lang mit absolutem Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung wird unter Zusatz von 10—20 cc Wasser bis zur völligen Verjagung des Alkohols erwärmt und darauf die wässerige, Glycerin enthaltende Lösung der Destillation unterworfen. Zu dem Zweck wird die Lösung in eine ca. 100 cc fassende Retorte umgefüllt, welche sich in einem mit Thermometer versehenen Luftbade von Eisenblech befindet; die Retorte steht luftdicht mit einem Liebig'schen Kühler und das umgebogene Endstück des inneren Kühlrohres desgl. durch einen mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossenen, starkwandigen Kolben in Verbindung; durch die eine Öffnung des Pfropfens geht das umgebogene Endstück des Kühlrohres bis in die Mitte des Kolben; durch die andere Öffnung führt ein Glasrohr zu einer Wasserluftpumpe; in die letztere Verbindung ist ein Quecksilbermanometer eingeschaltet.

[48]) Landw. Versuchsst. Bd. 36. S. 29.

Digitized by Google

Die Wasserluftpumpe muß die Luftverdünnung bis auf die Tension des Wasserdampfes herstellen können.

Zuerst wird das Luftbad auf 150—170° C. erwärmt, bis alles Wasser in die Vorlage überdestilliert ist, dann verbindet man mit der Wasserstrahlpumpe, evacuiert und destilliert unter Steigerung der Temperatur auf 190—210° C.; um die letzten Spuren Glycerin aus dem Destillationsrohr zu entfernen, läßt man 3—4 cc Wasser in die erkaltete Retorte tröpfeln und destilliert ohne Anwendung des Vacuums bei 150—170° C. im Luftbade weiter.

In dem 10—15 cc betragenden Destillat, welches nicht mehr als 0,2 g Glycerin in 0,5—1 procentiger Stärke enthalten darf, — bei geringerem oder höherem Gehalt concentriert oder verdünnt man entsprechend —, bestimmt man nach v. Törring das Glycerin dadurch, daß man das Destillat mit 5 cc Benzoylchlorid und 35 cc einer 10 procentigen Natronlauge unter wiederholter Abkühlung längere Zeit kräftig durchschüttelt, bis das Glycerinbenzoat fest geworden ist. Die hart gewordene Masse wird schließlich nach dem Zerreiben in der alkalischen Flüssigkeit auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, 2—3 Stunden bei 100° C. getrocknet und gewogen; 0,385 g Glycerinbenzoat entsprechen 0,1 g Glycerin.

IV. Wurzelgewächse, Kartoffeln und Rüben.

1. Probenahme.

Um eine gute Durchschnittsprobe von größeren Haufen zu erhalten, wählt man gute Mittelexemplare der größten, mittleren und kleineren Knollen oder Rüben aus, und zwar von kleineren Wurzelgewächsen 20—30, von größeren 9—12 Exemplare; diese werden von den Köpfen, den anhängenden Wurzelfasern und anhaftender Erde durch Abspülen sorgfältig gereinigt, mit einem Tuch von anhaftendem Wasser befreit und einige Stunden an der Luft liegen gelassen.

Darauf werden die sämtlichen Exemplare gewogen, um das Durchschnittsgewicht zu erhalten; wenn die größeren, mittleren und kleineren Exemplare getrennt untersucht werden sollen, werden auch deren Gewichte getrennt ermittelt.

2. Bestimmung des Wassers.

Die sorgfältigst gereinigten Knollen oder Rüben werden in thunlichst dünne Scheiben geschnitten, die Scheiben an vorher gewogene Messingdrähte mit Bügel (oder auch an Fäden) aufgereiht, gewogen, in einen Trockenschrank gebracht und bei 50—60° C. so lange getrocknet, bis die Schnitte hinreichend spröde sind behufs Zerkleinerung mit der Schrotmühle.

Im ganzen verwendet man 750 bis 1500 g.

Um eine thunlichst große Anzahl Exemplare verwenden zu können, teilt man die Knollen und kleineren Rüben in 2 Hälften und zerschneidet je die eine Hälfte zu dünnen Scheiben.

Aber auch das würde für große Rübenkörper bei Anwendung von mehreren Exemplaren zu viel zum Trocknen geben.

Diese teilt man daher kreuzweise in 4 Teile und nimmt von jedem Viertel eine oder mehrere entsprechende Schnitte. Von der vorgetrockneten, gepulverten Substanz werden 5—10 g bis zur Constanz des Gewichtes bei 105°—110° C. weiter getrocknet; die Berechnung des ursprünglichen Wassergehaltes erfolgt wie bei Nr. I (Grünfutter) S. 244.

Digitized by Google

Unter Umständen kann man auch den Gehalt an Wasser bzw. an Trockensubstanz in der Weise bestimmen, daß man von dem feinen, mit einer Kartoffelreibe hergestellten, gut durchgemischten Brei 100 bis 200 g in flachen Porzellanschalen erst auf dem Wasserbade eindunstet, dann anhaltend bis zur annähernden Constanz des Gewichtes bei 105°—110° C. im Trockenschranke weiter trocknet. Sicherer ist die völlige Austrocknung im Vakuum bei 100° C.

3. Die Bestimmung der übrigen Bestandteile

erfolgt in der lufttrocknen Substanz nach den unter A angegebenen Methoden.

Für die Darstellung des wässerigen Extraktes nimmt man entweder eine entsprechende Menge der lufttrocknen Substanz oder auch des feinen gut gemischten Breies und behandelt diese wiederholt mit ausgekochtem, kaltem Wasser.

Will man bloß Trauben- und Rohrzucker bestimmen, so extrahiert man 2—3 g der lufttrocknen Substanz wiederholt mit 80—85 %igem Weingeist, bringt die Extrakte auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt hiervon aliquote Teile zur Bestimmung der Zuckerarten nach S. 226—230.

Die Bestimmung des Zuckers in „Zuckerrüben" ist weiter unten besprochen.

Soll auch eine Bestimmung der Stärke — Mohrrüben enthalten z. B. Stärke — vorgenommen werden, so verreibt man eine etwa 3—4 g Trockensubstanz entsprechende Menge Rüben- bzw. Knollenbrei mit kaltem Wasser und läßt unter wiederholtem tüchtigen Durchrühren eine Stunde stehen. Hierauf gießt man die Flüssigkeit, ohne den Bodensatz aufzurühren, auf ein Filter von gut filtrierendem Fließpapier; zuletzt wird das Ungelöste auf das Filter gebracht, mit kaltem Wasser unter Beihülfe einer Wasserluftpumpe vollständig ausgewaschen, das Filter auf eine Glasscheibe ausgebreitet und der Inhalt sorgfältig in ein 150—200 cc fassendes Fläschchen gespült, die Wassermenge auf etwa 200 cc gebracht und die Stärke, wie S. 231 angegeben ist, bestimmt.

Die Bestimmung der Asche ist in zuckerhaltigen Rüben oder Flüssigkeiten wegen der schweren Verbrennung der eingeschlossenen Kohle durchweg recht schwierig; um eine Kohle-freie Asche zu erhalten, muß man die S. 203 unter 2 a angegebenen Hülfsmittel benutzen.

4. Spezifisches Gewicht.

Dasselbe wird wie bei Kartoffeln ermittelt (vergl. „Spiritusfabrikation").

Man hat aus dem spezifischen Gewicht der Rüben, ähnlich wie bei Kartoffeln, auf deren Gehalt an Trockensubstanz geschlossen; indes besitzen diese Angaben nicht die Genauigkeit wie bei Kartoffeln.

Für die Untersuchung der Kartoffeln und Zuckerrüben zu technischen Zwecken gelten noch besondere Vorschriften, welche bei Zucker- und Spiritusfabrikation näher beschrieben werden.

Digitized by Google

V. Ölsamen.

Die Ölsamen lassen sich wegen ihres großen Öl- oder Fettgehaltes durchweg nicht mit der Schrotmühle zerkleinern; sie müssen im eisernen Mörser thunlichst fein zerquetscht und verrieben werden, was wegen der Geschmeidigkeit der Samen sehr leicht geschehen kann. Die Untersuchung dieser fetthaltigen Masse geschieht wie unter A S. 211—239 angegeben ist. Es bleibt nur noch Folgendes zu beachten:

1. Für die **Fettbestimmung** füllt man die zerquetschte Masse (5 g) wie sonst in die Papierhülse, setzt diese für sich allein in ein Porzellanschälchen, trocknet 1—2 Stunden bei 90—100° C. und spült, falls Fett in das Schälchen ausgedrungen sein sollte, dieses mit Äther in den Heberextraktionsapparat bzw. in das Kölbchen und extrahiert wie sonst 3 bis 4 Stunden. Dann nimmt man die Patrone mit dem entfetteten Rückstand heraus, giebt letzteren thunlichst vollständig in einen eisernen Mörser, zerkleinert sorgfältigst und extrahiert von neuem 2—3 Stunden.

Unter Umständen empfiehlt es sich, die thunlichst zerquetschte und verriebene Masse (5 g) mit geglühtem Sand (etwa 20 g) im Mörser innig zu verreiben, letzteres Gemisch in die Patrone zu bringen und zu extrahieren; dabei muß die Schale wiederholt mit Äther ausgespült und letzterer in den Extraktionsapparat gebracht werden.

Man hat für die Technik auch besondere sog. „Oleometer" zur Fettbestimmung angefertigt, von denen das von Bohl am weitesten verbreitet ist. Der Extraktionsapparat ist dem Soxhlet'schen Heberextraktionsapparat durchaus ähnlich; als Extraktionsmittel wird Canadol, einem zwischen 37—50° C. siedendem Destillationsprodukt des Petroleums verwendet und das extrahierte Fett nach Verdampfen des Canadols nicht gewogen, sondern es wird wie bei der Soxhlet'schen Milchfett-Bestimmung das spez. Gewicht des Canadolauszuges ermittelt und daraus auf den Gehalt an Öl bzw. Fett geschlossen. Bohl hat zu dem Zweck besondere Tabellen für Rüböl, Leinöl, Hanföl, Mohnöl 2c. berechnet, aus denen man den dem spez. Gewicht entsprechenden Fettgehalt ablesen kann.

2. **Ranzigkeit der Fette** (freie Fettsäuren); hierüber vergl. unter Futtermittel S. 222 unter b. Wenn die freien Fettsäuren in den Ölen ermittelt werden sollen, muß das Extraktionsmittel ganz frei von Säure sein. Man muß daher den Äther entweder vorher neutralisieren oder rektificierten Petroläther anwenden, der leichter säurefrei zu erhalten ist.

3. Für die Bestimmung der **Holzfaser**, der **Stärke** und der **in Wasser löslichen Stoffe** sind die zerquetschten und zerriebenen Ölsamen vorher mit heißem Alkohol und Äther zu extrahieren und dann erst weiter zu behandeln; dabei nimmt man von der ursprünglichen gutgemischten Substanz je nach dem Fettgehalt der Samen die doppelte Menge oder $^1/_3$ mehr als sonst für diese Bestimmungen genommen zu werden pflegt.

Digitized by Google

4. Bestimmung des Senfölgehaltes in den Cruciferensamen.

Zur Bestimmung des Senfölgehaltes in den Cruciferensamen empfiehlt O. Förster[49]) folgendes Verfahren:

25 g der gepulverten Substanz werden in einem Glaskolben mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt und nach Verlauf einer halben Stunde Wasserdampf hineingeleitet, welcher mit dem Senföl sich in einem luftdicht anschließenden, abwärts geneigten Kühler verdichtet, dessen senkrecht herabgebogene Spitze in einen etwa 250 cc fassenden Kolben mit 50 cc eines mit Ammoniak gesättigten Alkohols taucht, so daß die Spitze des Kühlers einige Millimeter unter der Flüssigkeitsoberfläche sich befindet. Nachdem soviel Wasser überdestilliert ist, daß die Flüssigkeitsmenge in der Vorlage etwa 200 cc beträgt, wird die das gebildete Thiosinamin enthaltende Flüssigkeit nach etwa 12 stündigem Stehen im verschlossenen Kolben in einem Becherglase zum Sieden erhitzt, eine zur Bindung des Schwefels mehr als ausreichende Menge von in der unten beschriebenen Weise bereitetem Quecksilberoxyd hinzugesetzt und noch einige Minuten unter Umrühren im Kochen erhalten. Vor dem völligen Erkalten wird eine zur Lösung des überschüssigen Quecksilberoxydes und des durch Einwirkung des Ammoniaks gebildeten Oxydimercuriammoniumhydroxydes ausreichende Menge Cyankaliumlösung hinzugesetzt und bis zur völligen Befreiung des Schwefelquecksilbers von anderen Niederschlägen umgerührt. Das Gewicht des auf gewogenem Filter gesammelten, mit heißem Wasser ausgewaschenen, getrockneten und gewogenen Niederschlages von Schwefelquecksilber wird mit 0,4266 multipliciert, um das Gewicht des zur Zersetzung gelangten Senföls zu ermitteln.

Das Quecksilberoxyd wird stets frisch in der Weise bereitet, daß 25 cc einer 4 procentigen Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge versetzt und bis zum Kochen erhitzt werden; es gelangt mit der Fällungsflüssigkeit zur Verwendung.

Über die sonstige Bestimmung des Senföles vergl. des Verf.'s Chemie d. menschl. Nahrungs- und Genußmittel II. Bd. 3. Aufl.

VI. Körner und Mehle der Cerealien und Leguminosen.

Die Körner der Cerealien und Leguminosen lassen sich für die gewöhnliche Analyse durchweg im natürlichen Zustande hinreichend fein mittelst der Schrotmühle zerkleinern und mahlen. Falls ein Vortrocknen erforderlich ist, verfährt man nach S. 242 unter B.

Auch ist die Bestimmung der sonstigen Bestandteile nach den unter A S. 211—242 angegebenen Methoden auszuführen.

Zur Stärkebestimmung werden 3 g der nach S. 244 feingepulverten Substanz nach S. 234 verwendet; dabei sind die in Wasser löslichen, in Zucker überführbaren Kohlehydrate (Zucker, Dextrin 2c.) ebenfalls zu berücksichtigen und in Abzug zu bringen.

[49]) Landw. Versuchsstat. 1888. Bd. 35. S. 209

Digitized by Google

Der Wasserextrakt von Getreide- und Mehlarten filtriert oft sehr langsam; jedoch wird man das Filtrieren durch die bekannten Mittel (Wasserstrahlpumpe, Filzfilter 2c.) beschleunigen können. Am besten wird freilich eine Real'sche Presse wirken[50]); auch kann man, wenn es sich hauptsächlich um die Bestimmung von Zucker und Dextrin im Wasserextrakte handelt, die Substanz einfach wiederholt mit Wasser schütteln, bis zur Marke auffüllen, einen Teil der Flüssigkeit abmessen, mit Bleiessig unter Zusatz einiger Tropfen von Tannin- und Leimlösung fällen und hierauf filtrieren.

Es erübrigt hier noch einige besondere Methoden zu besprechen, nämlich:

1. Die Bestimmung der Backfähigkeit eines Mehles
(bzw. der Qualität des Weizens und Roggens).

Die größere und geringere Backfähigkeit eines Mehles wird vielfach einzig und allein dem Gehalt des Mehles (Weizenmehles) an Kleber zugeschrieben. Es sind deshalb eine Reihe Verfahren in Vorschlag gebracht, welche darauf beruhen, aus einem Weizenmehl (bzw. aus einem zu Mehl gemahlenen Weizen) den Kleber durch Auswaschen zu isolieren und die Menge wie Qualität des Klebers zu ermitteln. Auf diesem Prinzip beruhen das Aleurometer von Boland[51]) und das Farinometer von K. W. Kunitz[52]) in Reudnitz bei Leipzig.

Nach Boland werden 30 g Mehl mit 15 g Wasser zu einem Teig angerührt, dieser einige Zeit (1—3 Stunden) stehen gelassen und entweder in einem Leinentuch oder auf einem Haarsieb durch einen Wasserstrahl unter fortwährendem Kneten ausgewaschen, der erhaltene Kleber frisch gewogen, alsdann (7 g davon) in dem Aleurometer auf Dehnbarkeit bzw. Zähigkeit geprüft. Kunitz verwendet entweder ebenfalls den ausgewaschenen Kleber oder direkt den Teig aus dem ganzen Mehl.

Ofer macht einen Teig aus dem Mehl und prüft den Grad der Festigkeit einfach durch Drücken mit dem Finger; je fester der Teig, desto besser das Mehl.

Die internationale Jury für die Wiener Weltausstellung[53]) gründete ihr Urteil auf Ermittelung der Menge Wasser, welche das Mehl zur Teigbildung gebrauchte; je mehr Wasser erforderlich, desto mehr Kleber enthält das Mehl.

Robin[54]) behandelt 24 g Mehl in 186,5 cc verdünnter Essigsäure bei 93° C. und prüft das spez. Gew. der geklärten Lösung; je höher das spez. Gew. der Lösung, desto mehr Kleber soll vorhanden und desto besser soll das Mehl sein.

Halenke und Mößlinger[55]) konnten jedoch auf Grund mehrjähriger Beobachtungen keine regelmäßigen Beziehungen zwischen der Backfähigkeit und dem Klebergehalt feststellen; dagegen glauben sie in folgendem Verfahren ein Mittel zur Qualitätsfeststellung der Mehle gefunden zu haben:

[50]) W. Pillitz, Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 11. S. 56.
[51]) Vergl. O. Dammer's Lexikon der Verfälschungen. 1887. S. 545.
[52]) Vergl. Fr. Nobbe in Landw. Versuchsst. 1885. Bd. 31. S. 184.
[53]) Wagner's Handbuch d. Technologie. Bd. 3. S. 71.
[54]) Dingler's polytech. Journ. Bd. 147. S. 452.
[55]) Correspondenzbl. d. freien Vereinigung bayer. Vertreter d. angew. Chem. 1884. Nr. I.

Digitized by Google

2 g Mehl werden mit 100 cc Wasser und zwar unter allmählichem Zufügen in einer Porzellanschale fein zerrieben, darauf in einen 250 cc fassenden Kolben gespült, welcher $1^1/_2$—2 Stunden in einem Wasserbade bei 60—70° C. und zuletzt kurze Zeit bei 100° C. erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, filtriert, und im Filtrat wie üblich der Zucker (auf Maltose umgerechnet) bestimmt; sie fanden so Maltose:

	Weizen	Roggen
Gutes Mehl	10—20%	10—15%
Schlechtes Mehl	40—50 „	30—50 „

R. Kayser[56]) fand jedoch diese Resultate nicht bestätigt; er erhielt z. B. für gut backfähiges Mehl nach vorstehender Methode mehr Maltose als für schlecht backfähiges Mehl.

Fr. Günther[57]) berücksichtigte außer der Maltose nach dem Verfahren von H. und M. auch noch die ursprünglich vorhandene Menge Maltose (bzw. Zucker) und die freie Milchsäure. Für Bestimmung der letzteren wurden 10 g Mehl mit einer gleichen Menge gereinigten Sandes in einer Reibschale innig gemischt, in eine Papierpatrone gebracht und in einem Soxhlet'schen Fettextraktionsapparat 12 Stunden mit absolutem Alkohol extrahiert; man bringt die Lösung auf 100 cc und bestimmt in der einen Hälfte nach Verjagen des Alkohols die Menge Zucker (auf Maltose berechnet) nach Allihn-Soxhlet, in der anderen Hälfte die freie Säure (als Milchsäure) berechnet, indem man dieselbe mit Lackmustinktur versetzt, so lange kocht, bis keine Farbenveränderung mehr statthat und wie üblich titriert. Günther fand auf diese Weise:

	Normal			Roggen, ausgewachsen (nicht backfähig)			Weizenmehl normal		
	Min. %	Max. %	Mittel %	Min. %	Max. %	Mittel %	Min. %	Max. %	Mittel %
Milchsäure	0,023	0,045	0,036	0,059	0,112	—	0,004	0,023	0,011
Maltose (ursprünglich)	0,176	0,318	0,210	0,512	1,09	—	0,035	0,106	0,053
Maltose (gebildet)	32,6	47,7	—	48,2	51,3	—	11,9	34,0	—

Hiernach zeigt das nicht backfähige Mehl aus ausgewachsenem Roggen allerdings mehr Milchsäure, auch mehr Maltose sowohl ursprünglich vorhandene als auch durch Säuerung bzw. Diastase gebildete; indes sind die Unterschiede so gering, daß sich hierauf kein Unterscheidungsverfahren zwischen backfähigem und nicht backfähigem Mehle gründen läßt.

M. Märcker hat daher an Stelle aller dieser Versuche den „zunftgerechten" Backversuch nach allen Regeln der Praxis in einem wirklichen Backofen gesetzt, während U. Kreusler[58]) einen der Praxis nachgeahmten Backversuch im kleinen ausführt.

[56]) Ebendort 1885. Nr. II.
[57]) Mitteil. aus dem pharmaz. Institut in Erlangen von A. Hilger. 1889. Heft II. S. 13.
[58]) Nach „Die Mühle" 1887. Nr. 35 in Centr.-Bl. f. Agrik.-Chem. 1887. S. 773.

Digitized by Google

25 g des zu prüfenden Mehles,
12,5 „ Wasser,
0,6 „ gute Preßhefe und
0,3 „ Kochsalz werden in einem passenden Schälchen sorgsam und unter Vermeidung eines jeglichen Verlustes gemischt, indem man erst Hefe und Kochsalz im Wasser verrührt und dann das Mehl allmählich hinzufügt. Man bedient sich anfangs eines Spatels, später, zum besseren Durchkneten, der Hände; um Verluste durch Anhaften zu vermeiden, wird etwas Mehl aufgehoben, mit welchem man die anhaftende Teilchen losreibt.

Der fertiggestellte Teig wird in eine aus starkem Messingblech hergestellte Backkapsel gefüllt, welche aus einem annähernd 60 mm weiten und ebenso hohen Cylinder mit beiderseits plangeschliffenem Rande besteht; als Deckel und Boden dient je eine etwas größer bemessene ebengeschliffene Scheibe. Nachdem der Teig mittelst eines kleinen Mörserpistills mäßig fest eingedrückt ist, wird derselbe bei offener Kapsel 2 Stunden in einem Trockenschrank bei 30° C. dem Aufgehen überlassen, darauf die betreffende Kapsel rasch mit dem zugehörigen Deckel und Drahtverschluß versehen und 20 Minuten lang in einem inzwischen bereits auf 250° C. erwärmten Ölbade[59]) ausgebacken. Man nimmt die Backkapseln rasch heraus, läßt sie erkalten, schiebt das Gebäck heraus und ermittelt das Volumen wie folgt:

Ein cylinderförmiges Glasschälchen mit eben geschliffenem Rande und so groß, daß beim Einbringen des größten Probegebäcks allerseits noch 8—10 mm Spielraum verbleibt, wird unter behutsamem Einrütteln mit Glasperlen bis zum Überlaufen angefüllt, der Überfluß mit einem glatten Stäbchen abgestrichen und der Inhalt in einen graduierten Cylinder gebracht, indem man vorsichtig rüttelt und aufstößt.

Nachdem so mehrmals der Inhalt des Glasschälchens ermittelt ist, gießt man aus dem Cylinder so viel Glasperlen in das Glasschälchen, daß dessen Boden etwa 1 cm hoch damit bedeckt ist; darauf drückt man das Brödchen sanft ein, füllt den frei bleibenden Raum unter leichtem Rütteln wie vorhin ganz mit Glasperlen aus, giebt die abgestrichenen, überschüssigen Glasperlen wieder in den Cylinder zurück und erfährt das Volumen des Gebäckes aus der Differenz der Glasperlen im Cylinder vor und nach dem Versuch.

Als Mangel an diesem Verfahren wird bezeichnet, daß dabei nicht das bei verschiedenen Mehlsorten höchst verschiedene Vermögen der zur Teigbildung erforderlichen Wasseraufnahme, worin seitens der Müller und Bäcker das Hauptmerkmal der Backfähigkeit gesucht wird, Berücksichtigung findet.

2. Nachweis des Ölens des Weizens.

Das Ölen des Weizens geschieht zu dem Zweck, um das Hektoliter-Gewicht eines Weizens geringer Qualität zu erhöhen; denn durch Ölen[60]) fügen sich die Weizenkörner leichter an einander; es gehen mehr Körner in

[59]) Das Ölbad wird von Mechaniker Wolz in Bonn, die anderen Teile des Apparates von C. Gerhardt daselbst geliefert.

[60]) Auf 1000 kg Weizen verwendet man ½—1 kg Öl; man taucht in letzteres Schaufeln und wirft mit den geölten Schaufeln den Weizen um.

Digitized by Google

das Hektoliter, und wenn dieses 78 kg statt 75 kg wiegt, wird es verhältnismäßig viel höher bezahlt.

Der Nachweis des Ölens ist kaum, wenigstens nicht immer, mit Sicherheit zu erbringen.

Wir digerierten[61]) 2 Stunden je 1 kg ungeölten und geölten Weizen in der Kälte mit 700 cc Äther, gossen ab und spülten den Weizen mit weiteren 500 cc Äther ab. Der Äther wurde filtriert, verdunstet und der Fettrückstand gewogen; nicht geölter Weizen gab auf diese Weise 0,90—1,02% Fett an den Äther ab, geölter dagegen 0,99—1,17%, also nur ganz unwesentlich mehr, was bei den geringen angewendeten Mengen Öl zu erwarten ist.

Nach Himly soll man den fraglichen Weizen in einem Glase mit etwas Bronzepulver schütteln, die Körner dann auf trocknes Papier bringen und damit etwas abreiben. Ist der Weizen geölt, so überzieht er sich mit der Bronze und vergoldet sich gleichsam; ungeölter Weizen dagegen reibt sich leicht ab, es bleibt nur in der Kerbe und an den Grannen, dem sog. Bart etwas hängen.

Ähnlich wie Bronzepulver verhält sich Curcumapulver; die Unterschiede treten hier sogar etwas deutlicher auf.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man ein absolut fettfreies Becherglas mit Wasser füllt und etwas Camphorstaub auf die Wasserfläche streut. Die Camphorteilchen geraten in eine lebhafte Bewegung; diese hört aber auf, wenn man geölten Weizen in das Becherglas giebt, sie bleibt dagegen, wenn der Weizen nicht geölt ist.

Die Prüfungen mit Bronze- und Curcumapulver sind im allgemeinen noch zuverlässiger als letztere, indes auch nicht so zuverlässig, daß sich hiernach mit Sicherheit geölter und nicht geölter Weizen unterscheiden ließe. Wenigstens soll man stets nicht geölten und selbst geölten Weizen zum Vergleich heranziehen, um nicht irre zu gehen.

3. Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Lupinen bzw. des giftigen Stoffes darin.

Die Lupinenkörner können von 0,1 bis zu 1,0% Alkaloïde enthalten, denen man die Giftigkeit derselben bzw. des Lupinenheus zugeschrieben hat. Man ist daher schon seit lange bestrebt, diese näher zu charakterisieren und quantitativ zu bestimmen.

Mit Übergehung der älteren Methoden (von Eichhorn, Beyer, Siewert) möge hier das Verfahren von G. Liebscher[62]), M. Hagen[63]), G. Baumert[64]) kurz angedeutet und bezüglich eingehenderer Untersuchung und der einschlägigen Litteratur auf die citierten Quellen verwiesen werden.

Hiernach wird eine nicht zu geringe Menge gemahlener Lupinenkörner (mehrere 100 bis etwa 1000 g) mit salzsäurehaltigem Alkohol wiederholt extrahiert, der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Kalihydrat alkalisch gemacht und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Da letzterer Auszug noch immer Farbstoffe und Fette enthält, so wird derselbe mit Salzsäure-haltigem Wasser durchgeschüttelt, welches die Alkaloïde wieder aufnimmt; der Petroleumäther wird abgehoben, die wässerige salzsaure Lösung der Alkaloïde abermals mit Soda und Kaliumhydroxyd zerlegt und mit Äthyläther völlig ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben die noch immer

[61]) Vergl. H. Weigmann: Chm. Ztg. 1888. S. 1358.
[62]) Jul. Kühn: Berichte aus d. landw. Institut d. Universität Halle. 1880. Heft II. S. 53.
[63]) Ebendort 1886. Heft VI. S. 46.
[64]) Landw. Versuchsst. 1882. Bd. 27. S. 15 u. 1884. Bd. 30. S. 295.

Digitized by Google

etwas verunreinigten Alkaloïde als braune ölige Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten unter Umständen krystallinisch erstarrt.

Zur weiteren Trennung der Alkaloïde wird der Rückstand — wegen der großen Empfindlichkeit der Lupinenalkaloïde gegen Sauerstoff im Wasserstoffstrom — wiederholt destilliert und auf diese Weise das „Lupinin" ($C_{21}H_{40}N_2O_2$), welches den niedrigsten Siedepunkt besitzt, der Hauptmenge nach von den anderen Basen geschieden. Der krystallinische Rückstand wird dagegen durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt und weiter nach Neutralisieren der Mutterlauge mit Salzsäure und durch Fällen mit einer conc. wässerigen Lösung von Platinchlorid von den flüssigen Basen befreit.

E. Täuber[65]) vereinfacht dieses Verfahren dahin, daß er etwa 25 g feingepulverte Lupinen nicht mit salzsäurehaltigem, sondern mit gewöhnlichem 80—90 grädigem Alkohol ($^1/_2$ l) unter Anwendung eines Rückflußkühlers $^1/_2$ Stunde kocht, den Alkohol abgießt, die Extraktion 3 mal wiederholt und schließlich die Substanz noch auf dem Filter mit heißem Alkohol auswäscht. Die alkoholischen Auszüge werden mit 25—30 Tropfen Salzsäure versetzt, und durch Destillation zuletzt unter Zusatz von Wasser vollständig von Alkohol befreit, der Rückstand in einen Scheidetrichter gegeben und durch 5 maliges Ausschütteln mit Petroleumäther gereinigt. Den so gereinigten Auszug concentriert man bei ca. 50° C. bis fast zur Trockne, versetzt ihn mit Ammoniak und etwas Kalihydrat und schüttelt ihn 5 mal mit 50 cc eines bei 40° C. siedenden Petroleumäthers aus. Die Äther-Auszüge werden in ein gewogenes Kölbchen filtriert, der Äther abdestilliert, der Rückstand 8 Stunden lang bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme giebt die Gesamtmenge der Alkaloïde.

Der gewogene Rückstand wird möglichst genau mit einer mit der 10 fachen Menge Alkohol verdünnten Salzsäure und so lange tropfenweise mit Platinchloridlösung versetzt, als noch eine Fällung beobachtet werden kann, aber nicht mehr, weil der Niederschlag in überschüssiger Platinlösung wie auch in freier Säure löslich ist. Entsteht im Filtrat durch Platinchlorid noch ein Niederschlag, so wird derselbe ebenfalls auf das gewogene Filter gebracht. Von dem gewogenen Platinniederschlag werden 27,4% als auf flüssiges Alkaloïd entfallend angenommen.

Nach den Untersuchungen von G. Liebscher (l. c.) besitzen die Lupinenalkaloïde zwar stark giftige Eigenschaften, indes verursachen sie nicht die eigentliche Lupinenkrankheit die sog. „Lupinose"; diese scheint durch einen fermentartigen Stoff bewirkt zu werden, den Liebscher dadurch gewinnen konnte, daß er fein gemahlene Lupinenkörner (oder Heu oder Schoten) 48 Stunden mit Glycerin in Berührung ließ, durch ein Tuch abpreßte und mit dem doppelten Volum Alkohol vermischte; hierdurch schied sich ein schleimig flockiger Niederschlag aus, welcher — nach 2 tägigem Stehen und 2 maligem Auswaschen mit Alkohol — mit Wasser verrieben bei Kaninchen Gelbsucht verursachte. Dieser die Lupinose bewirkende Bestandteil verliert durch Dämpfen und durch Gährung seine Schädlichkeit.

[65]) Landw. Versuchsst. 1883. Bd. 29. S. 452.

Digitized by Google

VII. Ölkuchen, Kleie und ähnliche gewerbliche Abfälle.

Die chemische Untersuchung dieser Abfälle, welche vielfach für die Untersuchung feinpulverig genug sind oder sich doch wie Ölkuchen im natürlichen Zustande fein mahlen lassen, richtet sich ganz nach den unter A angegebenen Methoden. Bei den Ölkuchen pflegt meistens nur der Gehalt an Protein und Fett bestimmt zu werden; bei den Kleien empfiehlt sich auch noch die Bestimmung der Holzfaser, weil deren Menge für den Futterwert der Kleie von Belang ist; je höher diese, desto geringwertiger durchweg die Kleie.

In vielen Fällen handelt es sich bei Untersuchung dieser Abfälle auch um die Frage der Unverdorbenheit und Reinheit.

Die Frage, ob diese Futtermittel verdorben oder unverdorben sind, läßt sich bis jetzt nur annähernd und relativ beurteilen; einige Anhaltepunkte liefert die Prüfung auf Schimmel- und Fäulnispilze nach dem Verfahren von A. Emmerling S. 240 oder die Bestimmung der Ranzigkeit des Fettes und der Gehalt einiger Ölkuchenfette an freien Fettsäuren nach R. Heinrich und anderen S. 223.

Für die Frage der Reinheit oder Verfälschung giebt die chemische Analyse nur in seltenen Fällen sicheren Aufschluß. Ist z. B. ein Ölkuchen oder Ölkuchenmehl durch Mehlabfälle verfälscht, so kann der Gehalt an Protein und Stärke als Anhaltepunkt dienen; ist eine Kleie mit gemahlenen Reisschalen oder sonstigen holzfaserreichen Abfällen versetzt, so führt eine Bestimmung der Holzfaser zum Ziel.

Hat z. B. eine Roggenkleie einen Gehalt von 17,50% Holzfaser ergeben und ist durch die mikroskopische Untersuchung ein Zusatz von Reisschalen erwiesen, so berechnet sich, da normale Roggenkleie 6,15%, Reisschalen dagegen 34,95% Holzfaser, also 34,95 — 6,15 = 28,80% mehr enthalten, in der untersuchten Roggenkleie aber 17,50—6,15 = 11,35% mehr als normal gefunden sind, die Größe des Zusatzes nach der Gleichung:

$$28{,}80 : 11{,}35 = 100 : x \quad (= 39{,}4)$$

d. h. die Roggenkleie ist in diesem Falle mit 39,4% Reisschalen verfälscht worden.

In den meisten Fällen muß die Frage der Reinheit oder Verfälschung durch die mikroskopische Untersuchung geführt werden.

C. Mikroskopische Untersuchung der Futtermittel[66]).

Die mikroskopische Untersuchung der Futtermittel und deren Verunreinigungen ist nachgerade fast so wichtig wie die chemische Untersuchung geworden. Dem entsprechend hat dieses früher vernachlässigte Gebiet in den letzten Jahren eine vielseitige Bearbeitung gefunden.

Von den nachstehenden Abbildungen sind die der Hülsenfrüchte, Öl-

[66]) Die Abteilungen dieses Kapitels, nämlich: Cerealien und ähnliche stärkereiche Futtermittel sowie die die Futtermittel verderbenden Pilze und tierische Schmarotzer sind von dem ersten Assistenten der hiesigen Versuchsstation Dr. E. Fricke bearbeitet worden.

Digitized by Google

samen und Unkrautsamen mit einigen Ausnahmen Original-Zeichnungen, welche von Dr. C. Böhmer dem Verfasser der zugehörigen Abschnitte größtenteils während seiner Thätigkeit an hiesiger Versuchsstation angefertigt sind; die übrigen Zeichnungen sind entnommen:

1. Jos. Möller: Mikroskopie d. Nahrungs- u. Genußmittel,
2. O. Dammer: Lexikon der Verfälschungen,
3. C. Dammann: Die Gesundheitspflege der landw. Haussäugetiere,
4. Fr. Beneke: Anleitung zur mikrosk. Untersuchung der Futtermittel.

Außer diesen Schriften seien noch für weitere Studien genannt:

5. L. Wittmack: Anleitung zur Erkennung ꝛc. von Roggen- u. Weizenmehl.
6. Unterscheidungsmerkmale der wichtigsten Samen und Unkräuter von Sempolowsky, Landw. Jahrbücher 1874. S. 823,
7. Desgl. von v. Bretfeld, Landw. Versuchsst. Bd. 26 S. 429.
8. Desgl. von Kobus, Landw. Jahrbücher 1884. S. 819.
9. Die landw. wichtigen Rückstände der Ölfabrikation von C. Kornauth in Mitteil. d. chem.-techn. Versuchsstation f. Rübenzucker-Industrie in Wien. 1887 Heft I, II u. III.
10. E. O. Harz: Landw. Samenkunde.
11. Vor allem auch: Fr. Nobbe: Handbuch der Samenkunde, welches jetzt in neuer Aufl. erscheint.

Trotz der fleißigen Bearbeitung weist dieses Kapitel noch manche Lücken auf und wird sich kaum vollständig erschöpfen lassen, weil die Anzahl der verwendeten Futtermittel und die Form, in welcher sie angewendet werden, bzw. in den Handel kommen, ferner aber auch die Anzahl der Verunreinigungen gar zu groß ist.

Wir können daher in Nachstehendem nur verhältnismäßig wenig und dieses auch noch zum Teil nur mangelhaft bringen. Immerhin werden nach hiesigen Erfahrungen die nachstehenden Abbildungen in vielen Fällen von Nutzen sein und wo sie lücken- und mangelhaft sind, mögen sie zu neuen Untersuchungen und Erweiterungen Veranlassung geben.

Die mikroskopische Untersuchung der Futtermittel bietet insofern manche Schwierigkeiten, als dieselben meistens nicht in ganzen Körnern oder Samen, sondern im zerkleinerten, gemahlenen oder gepreßten Zustande im Handel vorkommen. Die Anfertigung von Querschnitten ist daher durchweg ausgeschlossen; man erhält fast immer nur Tangential- oder Flächenansichten und bieten letztere daher die meisten Anhaltepunkte zur Feststellung dieses oder jenen Bestandteiles. Hierauf ist in den älteren und auch manchen neueren mikroskopischen Untersuchungen zu wenig Rücksicht genommen; sie geben fast ausschließlich nur Durchschnittsansichten, mit denen man es in einem Handelsfuttermittel selten zu thun hat.

Behufs Vorbereitung der Futtermittel für die mikroskopische Untersuchung verfährt man im allgemeinen wie folgt:

1. 30 bis 50 g Substanz in guter Mittelprobe werden von den mehlartigen Futtermitteln direkt, von denen in Kuchenform ꝛc. nach dem Zermahlen auf der Schrotmühle, je nach dem Zerkleinerungszustand durch ein feineres oder gröberes Sieb von 0,2 bis 0,5 mm Maschenweite oder durch mehrere Siebsätze gesiebt und dient von dem Abgesiebten das feinste Mehl (bei fettreichen Materialien nach Entfetten durch Äther bzw. Äther-

Digitized by Google

Alkohol) zur Untersuchung auf Stärke, indem man das entfettete Mehl mit so viel Wasser anrührt, daß eine milchig-trübe Flüssigkeit entsteht. Hiervon werden 3 mal je ein Tropfen auf den Objektträger gebracht und sowohl ohne als mit Zusatz von Jodlösung bei etwa 300facher Vergrößerung auf Stärkeform untersucht.

Als Jodlösung wendet man entweder eine verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium (letzteres wird in der 20 fachen Menge Wasser gelöst, metallisches Jod im Überschuß zugefügt und die Lösung verdünnt) oder eine verdünnte Lösung von Jod in Alkohol an.

Breiartige Futtermittel wie Schlempe 2c. gießt man durch ein lockeres Leinen- oder Gasetuch und verwendet die kolierte Flüssigkeit zur Stärke-Untersuchung, den Rückstand zur Bestimmnng der gröberen Zellsubstanz.

2. Der auf dem Sieb verbleibende schalenhaltige Rückstand wird in 2 Teile geteilt; den einen Teil behandelt man — fettreiche Substanzen nach Entfetten mit Äther bzw. Äther-Alkohol — mit verdünnter Salpetersäure (solche von 1,2 spez. Gew. mit etwa dem 10 fachen Vol. Wasser verdünnt) event. unter Zusatz von einigen Körnchen chlorsaurem Kalium längere Zeit im Wasserbade, bis die Masse ein helles Aussehen angenommen hat, den anderen Teil in derselben Weise mit verdünnter Kalilauge (etwa 0,5—1,0%iger), gießt die digerierten Massen unter starkem Verdünnen mit Wasser in einen Cylinder oder in ein hohes Becherglas, läßt absitzen, gießt vorsichtig ab, fügt abermals Wasser hinzu, dekantiert wie vorhin und verwendet beide Bodensätze zur mikroskopischen Untersuchung bei verschiedener (150—300facher) Vergrößerung.

Häufig empfiehlt sich die mit verdünnter Salpetersäure aufgeschlossene Masse noch weiter direkt mit verdünnter Kalilauge zu behandeln und die Rückstände auf einem feinen Koliertuch zu sammeln und schwach auszuwaschen.

Grobe Verunreinigungen und Verfälschungen können in dem Siebrückstand zuweilen schon makroskopisch, oft mit Hülfe der Lupe erkannt werden, indem man den Rückstand auf einen Bogen weißen oder schwarzen Papiers ausbreitet. Man liest die gleichartigen Schalenteilchen mit der Pincette aus und behandelt diese für sich getrennt wie oben, wodurch der Nachweis ihrer Abstammung erleichtert wird.

Bei Beurteilung der Reinheit der Futtermittel ist zu berücksichtigen, daß es fast stets gewisse natürliche Verunreinigungen, z. B. durch Unkrautsamen giebt, die sich häufig nicht vermeiden lassen, die auch nicht als eine absichtliche Verfälschung oder Beimengung zu betrachten und zu beanstanden sind, wenn sie sich in mäßigen Grenzen bewegen und nicht giftiger Natur sind.

Dazu kommt, daß die Kultursamen, die der Cerealien, Leguminosen, ferner die Ölsamen nicht selten durch einander verladen oder neben einander aufbewahrt werden; daß besonders bei den überseeischen Ölsamen-Transporten z. B. eine Schiffsladung, wenn sie mit dem einen Ölsamen nicht voll geworden ist, durch einen anderen ergänzt und letzterer womöglich gleichzeitig mit dem ersteren verarbeitet wird.

Besonders aber ist zu beachten, daß bei Verarbeitung, beim Mahlen oder Pressen 2c. der Cerealien und Ölsaaten in den Elevatoren, Transportschnecken, Reinigungs- und Zerkleinerungsmaschinen, mitunter Teile der

Digitized by Google

Saat zurückbleiben, welche sich beim Übergang von der einen zur anderen Sorte der nachfolgenden mitteilen und letzteres Fabrikationsprodukt unfreiwillig verunreinigen können.

Man darf daher, wenn in einem Handelsabfallprodukt vereinzelte Bestandteile eines fremden Samens vorkommen, nicht immer ohne weiteres auf eine absichtliche Verfälschung schließen. Letztere ist erst dann anzunehmen, wenn derartige fremdartigen Bestandteile in größerer und gewinnbringender Menge vorhanden sind.

Wenn ferner über die Natur der Beimengung nach den vorhandenen mikroskopischen Abbildungen Zweifel bestehen, so soll man stets entweder vorrätig gehaltene mikroskopische Original-Präparate oder besser frisch aus dem vermuteten Bestandteil dargestellte mikroskopische Präparate zum Vergleich heranziehen und darnach urteilen. Aus dem Grunde empfiehlt sich, sowohl von sämtlichen in Betracht kommenden Saatwaren als auch von den verschiedenen Unkrautsamen und den zur Verfälschung dienenden Materialien Original-Muster vorrätig zu halten, welche man in Zweifelfällen zum Vergleich heranziehen kann.

Außerdem ist auch stets die chemische Analyse mit in Betracht zu ziehen, wenn durch die mikroskopisch erwiesene Beimengung die mittlere chemische Zusammensetzung der in Frage stehenden Ware verändert werden kann. Wenngleich in vielen Fällen die chemische Zusammensetzung durch die Beimengung keine Änderung erleidet, so wird doch in anderen Fällen durch die gleichzeitige Berücksichtigung des mikroskopischen und chemischen Befundes der Beweis der Verfälschung bzw. der Verunreinigung erst ein sicherer.

Jedenfalls ist bei Beurteilung der Reinheit oder Unreinheit bzw. der Verfälschung aus den angegebenen Gründen mit Umsicht zu verfahren und dürfte auch hier der Grundsatz im allgemeinen Geltung haben, daß es besser ist, daß ein Schuldiger unbestraft ausgeht, als daß ein Unschuldiger einer ungerechten Verdächtigung oder Bestrafung anheimfällt. Ist aber eine absichtliche Verunreinigung oder Verfälschung mit Bestimmtheit erwiesen, so ist um so rücksichtsloser vorzugehen, als für manche Ungehörigkeiten auf dem Futtermittelmarkt bis jetzt kein solcher Rechtsschutz vorhanden ist, wie für den Verkehr mit menschlichen Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen.

Die Cerealien und ähnliche, stärkereiche Futtermittel.

Die Körner der Cerealien sind Früchte, welche mit ihrer Samenschale an die Fruchtschale eng angewachsen sind. Das ganze Korn besteht aus der Schale, dem Mehlkörper und dem Keimling.

Die Schale läßt sich unterscheiden in die Fruchtschale und die Samenschale, welche beide zusammen mit anhaftenden Teilen des Mehlkörpers die Kleie liefern.

Die Fruchtschale gliedert sich weiter in die Oberhaut oder Epidermis, die Querzellenschicht und die Schlauchzellenschicht.

Die Samenhaut wird gebildet aus der sog. braunen Schicht und der hyalinen Schicht.

Digitized by Google

Bei der Gerste, dem Hafer und dem Reis sind mit der äußern Fruchtschale noch eng verwachsen die Spelzen, welche durch das Dreschen derselben nicht entfernt werden, während dieselben bei Roggen und Weizen als Spreu abgeschieden werden.

Obgleich die Früchte unserer Getreidearten im allgemeinen einen ähnlichen oder fast gleichen Bau besitzen, so zeigen dieselben doch in ihren einzelnen Schichten kleine Unterschiede in der Form und Größe ihrer Zellen, so daß man bei aufmerksamer Beobachtung mittelst des Mikroskops wohl im stande ist, die Mehle und Kleien derselben von einander zu unterscheiden oder auch Zusätze geringwertiger Mehle zu erkennen.

Früher betrachtete man die Stärke als das hauptsächlichste Unterscheidungsmittel der Getreidearten.

Dieselbe ist in manchen Fällen in der Form so verschieden, daß hiernach eine Unterscheidung möglich ist. Bei weniger unterschiedlichen Formen kann die Größe der Stärke mit entscheidend sein.

Der Durchmesser der Stärke der wichtigsten Getreidearten 2c. beträgt z. B.

	Gewöhnliches Vorkommen, mm	Mittel mm
Roggenstärke	0,0369—0,0528	
Weizenstärke	0,0283—0,040	
Gerstenstärke	0,0200—0,0263	
Hafer Kleinstärke		0,0044
Reis "		0,0066
Mais		0,020
Erbse	0,050 —0,057	
Bohne	0,033 —0,063	
Linse	0,033 —0,067	
Sago	0,065 —0,07	
Arrowroot	0,01 —0,100	
Kartoffel	0,06 —0,185	0,140

Vielfach läßt aber die Form und Größe der Stärkekörner ganz im Stich; man muß dann nach anderen charakteristischeren Gewebselementen suchen.

Was die Vorbereitung dieser Gruppe Futter- und Nahrungsmittel anbelangt, so sei noch besonders bemerkt, daß man zur mikroskopischen Untersuchung der Stärkekörner entweder das natürliche Mehl oder den abgesiebten feineren Teil der Abfälle (Kleie 2c.) mit so viel Wasser verreibt, daß nur eine weiß-trübe Flüssigkeit entsteht, von der ein Tropfen bei 300-facher Vergrößerung beobachtet wird.

Die Schalenanteile werden wie vorstehend mit verdünnter Salpetersäure und Kalilauge aufgeschlossen.

Handelt es sich darum, aus Mehlsorten die charakteristischen Haare zu isolieren, so erhitzt man etwa 50 g Mehl längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, bis alle Stärke gelöst ist, läßt absetzen, gießt die Flüssigkeit vorsichtig vom Bodensatz ab, füllt letzteren in ein spitz zulaufendes Absatzglas (Champagnerglas) um, verdünnt mit warmem Wasser, rührt um und läßt abermals absetzen. Die überstehende Flüssigkeit wird wiederum abgegossen und der Bodensatz mikroskopisch untersucht. Ch. Steenbusch schlägt vor, das Mehl vorher zu verkleistern (etwa 10 g mit 150—200 cc Wasser),

Digitized by Google

den auf 55—60° C. erkalteten Kleister mit Malzauszug (bereitet aus 20 g gemahlenem Malz durch 1stündiges Digerieren mit 200 g kaltem Wasser und Filtrieren durch ein doppeltes Filter) zu verzuckern, die Lösung abzugießen, den aus Haaren, Schalen und Eiweißstoffen bestehenden Bodensatz zur Lösung der letzteren mit verdünnter Natronlauge zu behandeln und den hierbei verbleibenden Bodensatz mikroskopisch zu untersuchen.

L. Wittmack verwirft indes dieses Verfahren, weil einerseits durch den Malzaufguß leicht Haare in das Untersuchungsobjekt gelangen, andererseits durch die Natronlauge die Haarwandungen aufquellen und z. B. Roggenhaare das Aussehen von Weizenhaaren annehmen können.

Roggen, Secale cereale L.

Der Roggen hat wie der Weizen, mit dem er am nächsten verwandt ist, nackte aus den Spelzen leicht herausfallende Körner, welche auf ihrer Epidermis, besonders aber am Scheitel dicht behaart, unter der Lupe seidenglänzend erscheinen.

Die Oberhaut des Roggens, Fig. 29, deren polygonale und unregelmäßige Zellen keine wesentlichen Unterschiede von denen des Weizens zeigen, ist auf ihrer ganzen Fläche mit Haaren besetzt, welche an dem Scheitel des Kornes zu einem dichten Büschel vereinigt sind.

Die Form und Größe dieser in jedem Roggenmehle vorhandenen Haare sind wesentlich anders als beim Weizen, weshalb die Beobachtung derselben für die Beurteilung eines Mehles von L. Wittmack empfohlen wird.

Das Härchen des Roggenkorns, dessen Form auch Fig. 30 veranschaulichen mag, ist oft wellenförmig gebogen, scharf zugespitzt, dessen Lumen ungefähr die Breite der Wanddicke besitzt und fast bis in die Spitze des Härchens zu verfolgen ist.

Nach Messungen, welche L. Wittmack an Roggen- und Weizenhaaren, und J. Möller an Gerstenhaaren anstellten, wurden folgende Zahlen gefunden:

	Weizen	Roggen	Gerste
Länge der Haare	120—742	50—420	50—1500 Mkmm.
Durchmesser der größten	15—21	9—17	20—25
" " " an der Basis	28	23	40
" der kleinsten	9—10	8	20
Dicke der Wand	7	3—4	20
Weite des Lumens durchschnittl. . .	1,4—2	7	8—30

Ein zweites nicht minder wichtiges Erkennungsmittel findet man in der Querzellenschicht Fig. 31, deren Wandungen wie beim Weizen ein perlschnurartiges Gefüge haben. Auffallend unterschieden sind jedoch diese Zellen auf ihrer Schmalseite, indem die Zellen des Roggens hier häufig stark verdickt ohne Porenkanäle so zusammengelagert sind, daß zwischen ihnen lückige Partieen vorhanden bleiben.

Vergleiche Weizen Fig. 35.

Die Stärkekörner des Roggens Fig. 32 sind denen des Weizens und der Gerste sehr ähnlich; dieselben haben eine concentrische Schichtung und sind in der Mehrzahl von drei, fünf und mehrstrahligen breiten Spalten

Digitized by Google

zerklüftet. Hier und da kommen auch unsymmetrische gebuckelte Formen Fig. 32 vor.

L. Wittmack benutzt die Verkleisterungstemperatur zur Unterscheidung der Roggenstärke von der des Weizens, indem derselbe gefunden hat, daß

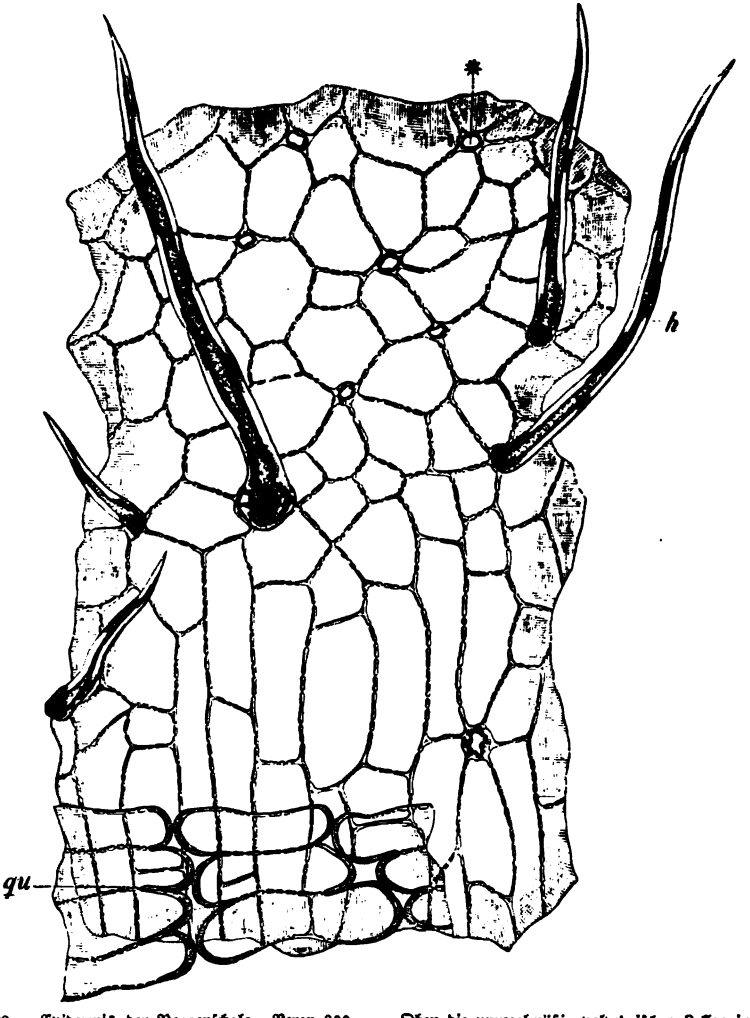


Fig. 29. Epidermis der Roggenschale. Vergr. 300. — Oben die unregelmäßig polyedrischen Zellen in der Nähe des Scheitels mit langen Haaren und zahlreichen Haarspuren, unten longitudinal gestreckte Zellen mit kürzeren und spärlichen Haaren; qu ein Fragment der Querzellenschicht.

Roggenstärke bei einer Temperatur von 62,5° C. verkleistert, während Weizenstärke bei dieser Temperatur ihre Struktur noch behält.

1 g des zu prüfenden Mehles wird in einem Becherglase mit 50 cc Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nun in ein Wasserbad oder

Digitized by Google

ein $^3/_4$ mit Wasser gefülltes großes Becherglas gesenkt. Durch eine kleine Flamme erwärmt man das Wasserbad und damit auch den Mehlbrei langsam auf genau 62,5° C., indem man häufig mit einem Thermometer umrührt. Ist die Temperatur von 62,5° C. erreicht, nehme man sofort das kleine Becherglas heraus und tauche es in kaltes Wasser; die Probe ist nun zur mikroskopischen Untersuchung fertig.

Die Roggenstärkekörner sind bei der Temperatur von 62,5° C. fast sämtlich aufgequollen, die meisten schon geplatzt und alle haben ihre Form,

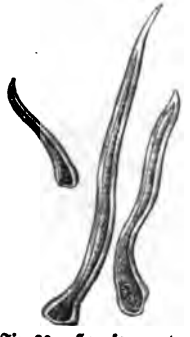


Fig. 30. Haarformen der Roggenschale. Vergr. 300.

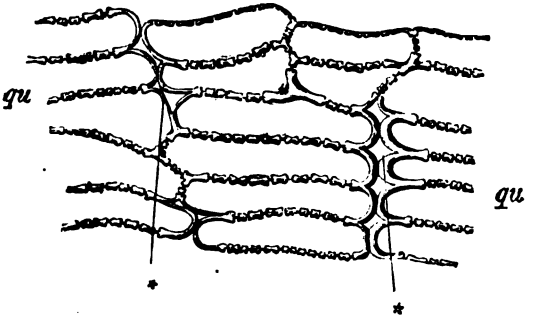


Fig. 31. Querzellen des Roggens. Vergr. 300.
* Die abgerundeten, porenfreien dicken und dünnwandigen Endflächen.

Fig. 32. Roggenstärke. Vergr. 300.

die ursprünglich linsenförmig war, zum Teil ins Unkenntliche verändert; nur einzelne sind noch ziemlich intakt geblieben.

Die Weizenstärkekörner sind dagegen zum größten Teil noch fast ganz unverändert, sie sind noch so stark lichtbrechend wie normale Stärkekörner und zeigen deshalb unter dem Mikroskop sehr scharfe schwarze Ränder, während die Roggenstärkekörner, selbst wenn sie ihre kreisrunde linsenförmige Gestalt noch behalten haben, meist von weißen Umrißlinien begrenzt sind. Im allgemeinen bietet reines Roggenmehl auf 62,5° C. mit Wasser erwärmt,

Digitized by Google

unter dem Mikroskop also ein Bild von aufgesprungenen, halb verkleisterten, sackartigen weichen Stärkekörnern, Weizenmehl dagegen von runden, meist noch wohlerhaltenen Körnern.

Weizen, Triticum vulgare Vill.

Der Weizen kommt in den verschiedensten Mahlprodukten und deren Abfällen als ausgedehntestes Nahrungs- und auch als Futtermittel zur Verwendung.

Die Struktur des Weizenkornes steht der des Roggens sehr nahe.

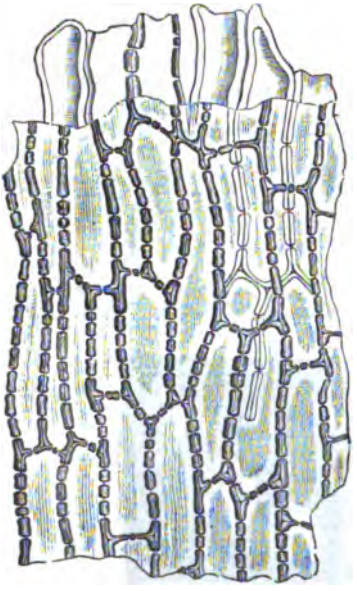


Fig. 33. Mittelschicht der Weizenschale. Vergr. 300.

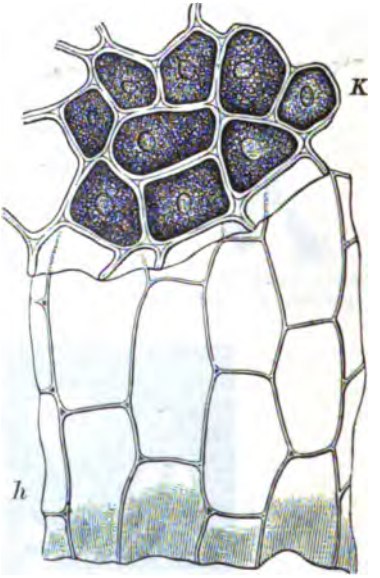


Fig. 34. Hyaline Schicht (h) und eine Gruppe Kleberzellen (K) des Weizens. Vergr. 300.

Nach dem Behandeln mit Säuren und Alkalien wird man ähnlich wie beim Roggen Fig. 29 dargestellt ist, auch hier Epidermiszellen mit Haarspuren und Härchen finden, von denen die letztern oft auch freiliegend oder in Fragmenten vorhanden, als besonders charakteristisch beobachtet werden müssen. Die große Mehrzahl der Härchen, Fig. 36, ist schlanker und länger als beim Roggen und zeichnet sich durch ein bedeutend engeres Lumen aus, welches nicht wie beim Roggen bis in die vordere Spitze sich ausdehnt. Neben diesen Formen beobachtet man häufig beim Weizen große bandförmige Haare mit sehr weitem Lumen und abgerundeter Spitze. Dieselben sind beim Roggen niemals gefunden, weshalb das Vorkommen derselben in einem Mehle stets auf eine Beimengung von Weizenmehl schließen läßt.

Wenig charakteristisch ist die Mittelschicht, von welchem einzelne Teile in einem Weizenmehle stets gefunden werden. Die perlschnurartigen Zellen

Digitized by Google

sind denen des Roggens so ähnlich, daß dieselben von keiner Bedeutung sind. Ebenso können die Kleberzellen und die hyaline Schicht für eine Untersuchung nicht in Betracht kommen, da einmal die des Roggens von ähnlicher Struktur sind, dann aber auch durch Behandeln derselben mit Säure und Lauge eine Zerstörung einzutreten pflegt.

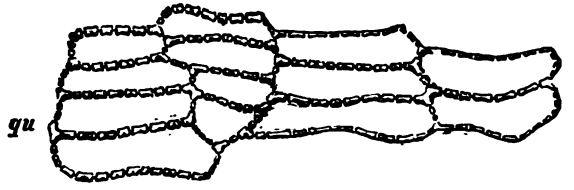


Fig. 35. Querzellen des Weizens Vergr. 300.

Fig. 36. Haarformen der Weizenschale. Vergr. 300.

Fig. 37. Weizenstärke. Vergr. 300.

Recht charakteristisch sind, wie beim Roggen bereits hervorgehoben, die Quer- oder Gürtelzellen, Fig. 35. Dieselben sind im allgemeinen länger und schmäler als beim Roggen, außerdem sind sie zum Unterschiede von jenen an den Enden nur dünnwandig und greifen so in einander, daß keine Intercellularräume frei bleiben.

Digitized by Google

Die Stärkekörner, Fig. 37 haben wie die des Roggens concentrischen Bau. Dieselben sind ein Gemisch von großen, dick linsenförmigen und kleinen, rundlich eckigen Körnern, mit einer auffallend geringen Zahl von Mittelformen. Die großen Stärkekörner zeichnen sich von denen des Roggens durch die seltener vorkommende Zerklüftung aus, die bei der Weizenstärke nur einfach oder kreuzförmig gerissen ist.

Bezüglich der Verkleisterung siehe Roggenstärke.

Nachweis des Roggenmehles im Weizenmehl.

(Vergl. Tafel I am Schluß).

Zum Nachweis von Roggenmehl im Weizenmehl benutzt Fr. Beneke[67]) die unterschiedliche Eigenschaft derselben, daß das Roggenmehl vorwiegend blaue, das Weizenmehl dagegen farblose, wenigstens keine blauen oder bläulichen Kleberzellen enthält. Diese Unterschiede können in einfachster Weise dazu dienen, Roggenmehl in Weizenmehl nachzuweisen, nicht aber umgekehrt Weizenmehl in Roggenmehl. Fr. Beneke verfährt wie folgt:

100 g des zu untersuchenden Mehles werden in ein birnenförmiges Gefäß geschüttet, welches ungefähr 500—600 g Wasser zu fassen imstande ist. Das Mehl wird bis zu $^2/_3$ der Birne mit Chloroform übergossen, die Birne mit einem Korke verschlossen, darauf tüchtig durchgeschüttelt, so daß das Mehl sich gleichmäßig verteilt. Alsdann füllt man so viel Chloroform nach, daß nur noch wenige cc in der Birne frei bleiben, verschließt letztere wieder, schüttelt sie abermals stark und läßt auf einer passenden Unterlage ruhig stehen. Sehr bald setzen sich Schmutz- und Staubpartikelchen als chokoladenbrauner Bodensatz ab, allmählich, meist nach ca. 24 Stunden (die Zeitdauer ist unter anderem auch wohl von der Zimmertemperatur abhängig), findet eine weitere Sonderung der Mehlbestandteile statt. Sowohl bei Roggen- als wie bei Weizenmehl setzen sich am Boden vorzugsweise die Kleberzellen ab, während oben die übrigen Mehlbestandteile, insbesondere das Stärkemehl, eine feste, dichte Decke bilden, welche kaum eine Kleberzelle einschließt. Die sich am Boden absetzenden Kleberzellen sind meist außer geweblichem Verband, teils einzelne ganze, teils Bruchstücke von Zellen.

Zwischen Bodensatz und Decke befindet sich eine mehr oder weniger klare, gelbe Chloroformlösung.

Bei Roggenmehl geringster Qualität (Rm. II[68])) zeigt die Hauptmasse des Bodensatzes eine dunkel olivengrüne Farbe, wie sie auf der am Schluß des Buches beigegebenen Tafel I bei I, 4 wiedergegeben ist; die Decke hat eine hellbraune Farbe. Bei Weizenmehl bester Qualität (Wm. 000) hingegen hat der Bodensatz eine bräunlichgelbe Farbe, wie sie auf der Tafel bei I, 1 gemalt ist, und die Decke besitzt eine fast weiße Farbe, die nach oben in eine schwach bräunliche Farbe übergeht. Die grüne Farbe beim Roggenmehl ist begründet im Gehalt der Kleberzellen an dem bereits viel besprochenen blauen Farbstoff; durch Mischung mit gelblichen und bräunlichen Mehlbestandteilen sowie Staubpartikelchen kommt die grüne Farbe zustande. Da der blaue Farbstoff dem Weizen fehlt, so zeigt der Bodensatz von Weizenmehl auch nur eine gelbe bis braune Färbung ohne jeden bläulichen oder grünen Ton.

---

[67]) Landw. Versuchst. 1889. Bd. 36. S. 337.

[68]) Der Kürze wegen sind im Folgenden, wie auch auf der beigegebenen Tafel I die Roggenmehle mit „Rm." die Weizenmehle mit „Wm." bezeichnet, wie es auch meist in der Praxis üblich ist. Die Reinheit der Sorten nimmt ab entsprechend den Zahlen: 000, 00, 0, I, II, III.

Digitized by Google

Ein weiterer Unterschied ist quantitativer Art: der Bodensatz ist beim Roggenmehl geringster Qualität weit größer, als bei Weizenmehl bester Qualität. Es würde aber falsch sein anzunehmen, daß dies ein durchgreifender Unterschied zwischen Roggen- und Weizenmehl sei; er zeigt sich hier nur, weil eine Roggenmehlsorte geringster Qualität einer Weizenmehlsorte erster Qualität gegenübergestellt wird. Richtig ist allerdings, daß im allgemeinen der Bodensatz bei Roggenmehlen beträchtlicher ist, als bei Weizenmehlen, aber dies mag damit zusammenhängen, daß bei der Herstellung von Roggenmehl durchschnittlich nicht die gleiche hohe Sorgfalt in Anwendung kommt, wie bei Herstellung von Weizenmehl.

Durch eine große Reihe von Einzelversuchen hat Beneke feststellen können, daß mit der zunehmenden Güte des Mehles die Menge des Bodensatzes abnimmt. Es ist also der Bodensatz von Wm. 000 geringer, als von Wm. 00 und dieser wieder geringer, als von Wm. 0 bzw. Wm. I, ꝛc., und ebenso nimmt der Bodensatz zu von Rm. 00 zu Rm. 0, Rm. I, Rm. II ꝛc. Würden wir Rm. 00 und Wm. III vergleichen, so wäre das Verhältnis ein umgekehrtes, indem der Bodensatz von Wm. III weit beträchtlicher ist, als der von Rm. 00.

Da die Hauptmasse des Bodensatzes aus Kleberzellen besteht, so leitet Beneke aus seinen Versuchen den Satz ab: Die Güte des Mehles läßt sich nach der Anzahl der Kleberzellen bemessen. Die Mächtigkeit des Bodensatzes hängt von der Feinheitsqualität, die Farbe von der Herkunft des Mehles ab.

So wie Roggenkleie durch die blauen Kleberkörner in Weizenkleie leicht und sicher nachgewiesen werden kann, so ist es also auch möglich, Roggenmehl in Weizenmehl aufzufinden und zwar etwa 20% Roggenmehl-Zusatz mit größter Sicherheit ohne jede Anwendung des Mikroskops; wenn geringe Sorten Roggenmehl verwendet sind, so lassen sich auch noch 10% oder sogar 5% nachweisen.

Ein Zusatz von 10% Rm. 0 zu Wm. 00 kann indes nicht mehr mit Sicherheit durch die grüne Färbung ermittelt werden. Zum Nachweis geringer Zusätze feinerer Sorten Roggenmehl verfährt man wie folgt:

Die in der Birne[69]) sich bildende Decke wird vorsichtig zerrührt und mit dem Chloroform herausgespült; man gießt alsdann Äther in die Birne, rührt den Bodensatz auf und spült ihn in eine kleine Porzellanschale, läßt absitzen, dekantiert den Äther ab, übergießt mit mäßig conc. Essigsäure und kocht unter Umrühren den Rückstand einmal auf. Man wendet so viel Essigsäure an, daß nach dem Erkalten noch eine flache Schicht über dem gekochten Brei steht.

Weizenmehl in dieser Weise behandelt, zeigt eine gelbbraune Farbe ohne jeden Stich ins Rote, Roggenmehl dagegen eine prachtvolle, tief rosenrote Färbung. Diese beiden Farbenreaktionen sind auf der Tafel unter II durch Streifen 1 (Wm. 3) und Streifen 4 (Rm. 2) zur Darstellung gebracht. Es sind dies dieselben Mehle, welche ohne Behandlung mit Essigsäure die Farben der gleichlautend numerierten Streifen unter I zeigen. Unter II sind dann ferner dargestellt: Die Farben der Mehlgemische 3, 9 und 8 Streifen II, 3 (50% Rm. 2 zu Wm. 3) zeigt noch eine intensive rote Färbung, bei Streifen 9 (20% Rm. 0 zu Wm. 00) ist die Färbung schwächer, aber noch recht deutlich.

Streifen 8 giebt die Färbung eines Mehlgemisches von 90% Wm. 00 mit 10% Rm. 0, bei welchem nach alleiniger Behandlung mit Chloroform keine grüne Nüance mehr mit Sicherheit wahrzunehmen ist (I, 8). Nach Behandlung des Boden-

[69]) Statt der Birne werden in diesem Falle zweckmäßiger große Gläser angewendet, welche die Form eines Champagnerglases haben und oben mit einem Korkpfropfen verschließbar sind; aus solchen Gläsern läßt sich die Decke leicht abheben und ist daher eine Vermengung der Bestandteile des Bodensatzes mit denen der Decke weit mehr ausgeschlossen.

Digitized by Google

satzes mit Essigsäure ist aber in unzweifelhafter Weise ein rötlicher Farbenton noch nachweisbar, wie ihn II, 8 zeigt. Auf den ersten Blick mag es scheinen, als ob der rötliche Ton nicht sicher wahrzunehmen sei; man braucht aber nur Streifen 9, 3 und 4 mit weißem Papier zu überdecken, um sich vom Vorhandensein desselben zu überzeugen. In der Praxis wird man einfach daneben ein in gleicher Weise behandeltes, unzweifelhaft reines Weizenmehl zu halten brauchen, um Gewißheit darüber zu erhalten, ob eine rötliche Färbung vorhanden ist, oder — was dasselbe sagen will — ob das Weizenmehl einen Zusatz von Roggenmehl enthält.

Gerste, Hordeum vulgare L.

Von der Gerste kommen für Fütterungszwecke vorwiegend die bei der Graupen-, Gries- oder Grütze-Fabrikation gewonnenen Abfälle: Gerstenkleie, Gerstenfuttermehl und Gerstenschlamm in Betracht.

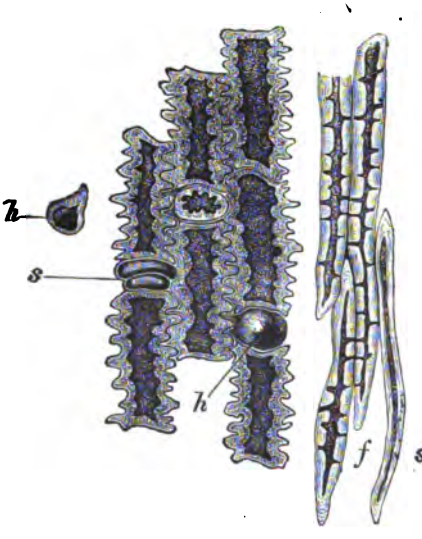


Fig. 38. Einige Oberhautzellen und Fasern der Gerstenspelze in der Flächenansicht. Vergr. 300. h die eingeschalteten kurzen Haare; s geringe halbmondförmige Zellen; f Fasern.

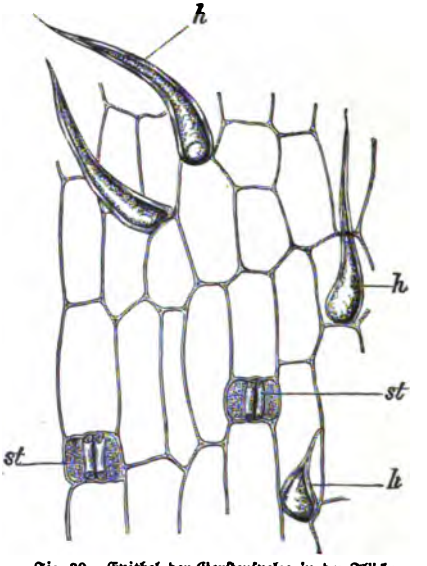


Fig. 39. Epithel der Gerstenspelze in der Flächenansicht. Vergr. 300. h verschiedene Haarformen; st Spaltöffnungen.

Von Manchen werden die verschiedenen Schichten, welche den Mehlkörper als Frucht- oder Samenhaut umgeben, als Mittel benutzt, das Vorhandensein des Gerstenmehles nachzuweisen. Wenn auch hierin wirklich manche Unterschiede gegenüber den Zellen der übrigen Cerealien bestehen, so erscheinen dieselben doch nach dem Behandeln mit Säuren und Alkalien häufig so undeutlich, daß eine sichere Entscheidung nicht immer möglich ist.

Sehr charakteristisch für die Gerste sind dagegen die in jedem Mehlprodukte vorhandenen Teile der mit dem Korn verwachsenen Spelzen, Fig. 38, welche selbst äußerst resistent gegen Säure und Alkali schon bei geringer Vergrößerung dem Beobachter durch ihre sägeförmig in einander

Digitized by Google

greifenden langgestreckten Zellen mit dazwischen geschalteten, eiförmig bis kugelig, oft auch paarig halbmondförmigen Kieselzellen auffallen.

Da diese Spelzen in ihrer Struktur einige Ähnlichkeit haben mit denen des Hafers, so muß für die Entscheidung der Frage noch die Beobachtung der Stärkekörner mit in Betracht gezogen werden. Letztere,

Fig. 40. Gerstenstärke. Vergr. 300.

Fig. 40 von der Struktur der Roggen- und Weizenstärke, jedoch bedeutend kleiner (vergl. S. 264), unterscheiden sich von den polygonalen und zusammengesetzten Stärkekörnern des Hafers so sehr, daß eine Verwechselung mit letzteren nicht gut möglich ist.

Hafer, Avena sativa L.

Die Verwendung des Hafers als Backmehl ist wie die der Gerste von ganz geringer Bedeutung, obgleich auch wohl Mischungen mit Roggenmehl hier und da vorgekommen sein sollen. Häufig dagegen dient der entschälte und gröblich zerkleinerte Hafer zur Herstellung von Hafergrütze und Hafergries, sowie das Hafermehl zur Herstellung von Kindernahrungsmitteln ꝛc. Der hierbei sich ergebende Abfall wird als Haferweißmehl, Haferrotmehl und Haferkleie zur Fütterung verwendet.

Auch für den Hafer gelten die Spelzen, Fig. 42 als ein sehr wichtiges Unterscheidungsmerkmal, indem dieselben durch eine feinwellige Umgrenzung der einzelnen Zellen charakterisiert sind.

Zwischen diesen Zellen treten kleine halbmondförmige und rundliche Zellen auf, aus denen kurze gedrungene spitze Haare mit weitem Lumen wie aus einer Grube hervorzutreten scheinen.

Die Epidermis der Fruchthaut, Fig. 41 besteht aus langgestreckten, zartwandigen, dicht von Poren durchsetzten Zellen, aus denen meist ein einziges, mitunter aber auch zwei oder drei Haare entspringen, welche bis über 2 mm lang, dabei nicht über 0,023 mm breit, gleichmäßig bis in die scharf ausgezogene Spitze verdickt sind.

Die Stärkekörner sind wie beim Reis häufig zusammengesetzt, treten

Digitized by Google

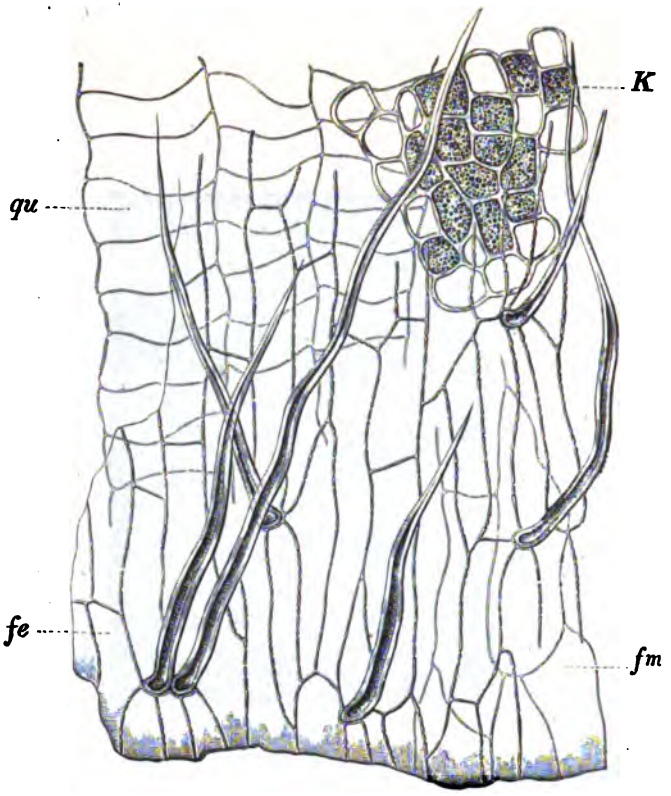


Fig. 41. Frucht- und Samenhaut des Hafers. Vergr. 160. fe Oberhaut mit langen Haaren; fm Mittelschicht der Fruchthaut; qu Querzellenschicht; K Kleberzellen.

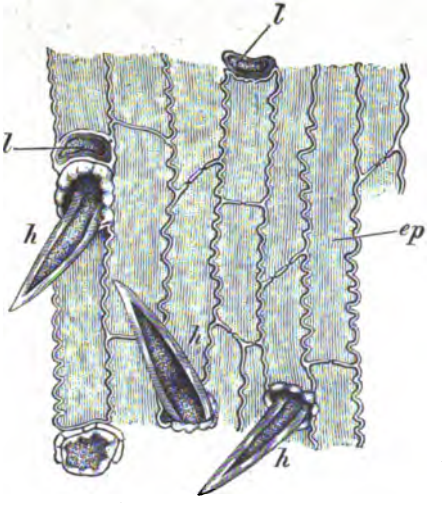


Fig. 42. Oberhaut der inneren Spelze des Hafers. Flächenansicht. Vergr. 300. Die Oberhautzellen ep sind hier länger und dünnwandiger als auf der Rückenspelze; h zu Haaren ausgebildete Kieselzellen; l halbmondförmige Zellen.

Digitized by Google

aber in dieser Form sehr hinter die Zahl der kleinen polygonalen Körner zurück, welche die Grundsubstanz bilden, in denen die großen ovalen und rundlichen Stärkekörner eingebettet liegen. Charakteristisch ist die spindelförmige Gestalt eines Teiles der Stärkekörner.

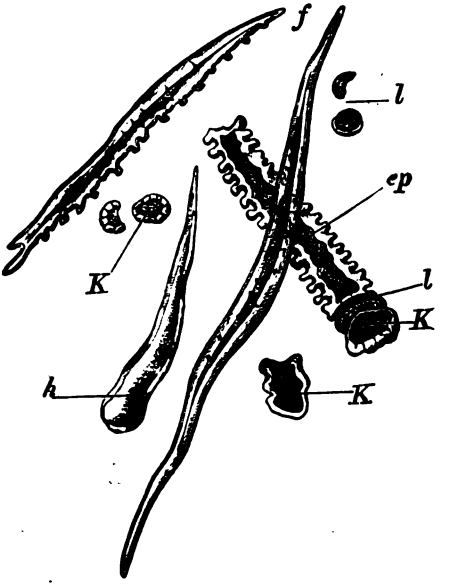


Fig. 43. Isolirte Zellen der Haferspelze. Vergr. 160. ep Oberhautzelle mit einer halbmondförmigen (l) und einer Kieselzelle (K); h eines der längeren Haare vom Spelzenrande; f eine glatte und eine zackig gerandete Faser.

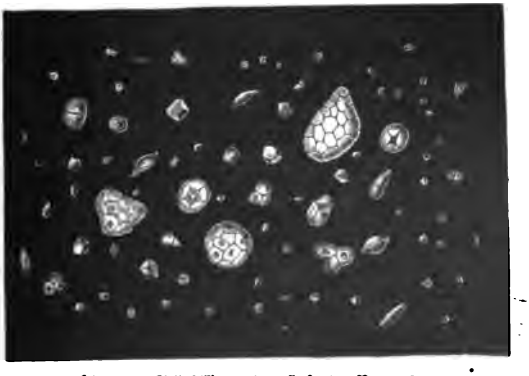


Fig. 44. Stärkekörner des Hafers. Vergr. 300.

Reis, Oryza sativa.

Der entschälte, von den Spelzen und der Fruchthaut befreite Reis kommt meist als solcher in den Handel und findet zur Bereitung der Speisen die verschiedenartigste Verwendung. Die bei dem Schälproceß abgestreiften Spelzen sind für Fütterungszwecke absolut wertlos, die kleberhaltige Silberhaut dient dagegen als Reismehl oder Reisfuttermehl zur Viehfütterung.

Digitized by Google

Recht häufig aber kommt es vor, daß die wertlosen Spelzen fein zermahlen und entweder für sich als sog. Reismehl angeboten oder anderen Mehlen und Futtermitteln zum Zweck der Verfälschung beigemengt werden.

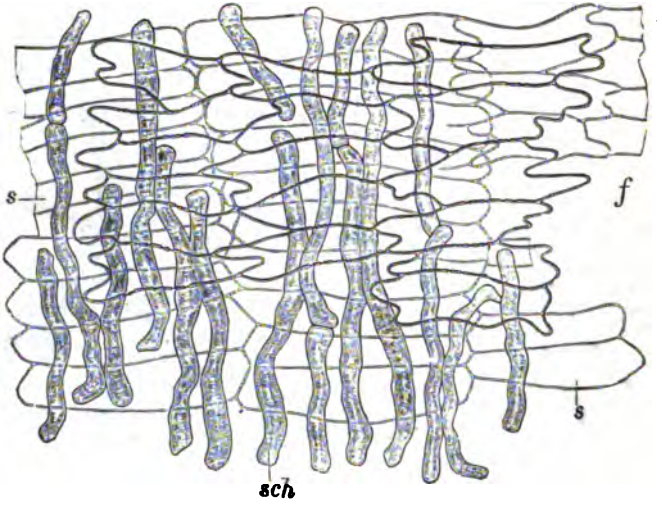


Fig. 45. Silberhaut des Reis, bestehend aus der Fruchthaut f, der Samenhaut s und den zwischen beiden liegenden Schlauchzellen sch. Vergr. 300.

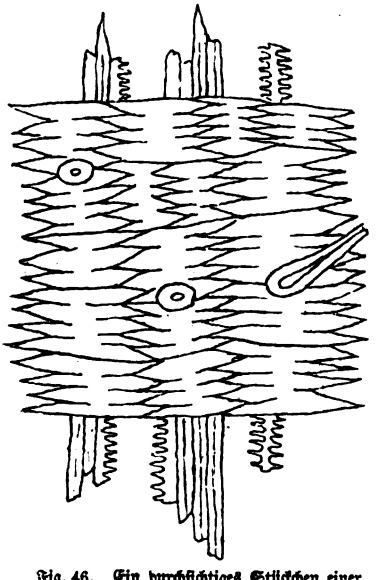


Fig. 46. Ein durchsichtiges Stückchen einer Reisspelze. Vergr. 120.

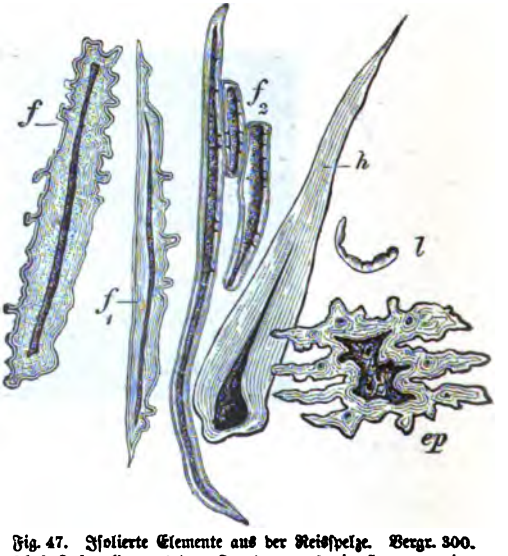


Fig. 47. Isolierte Elemente aus der Reisspelze. Vergr. 300. f f_1 f_2 Faserzellen aus dem Hypoderma; h ein Haar; ep eine Oberhautzelle; l halbmondförmige Zelle.

Die Erkennung des Reismehles für sich oder im Gemisch mit anderen Mehlen bietet keine Schwierigkeiten, da sowohl Stärkekörner wie auch

Digitized by Google

Gewebsteile so charakteristische Unterschiede zeigen, daß ein Übersehen derselben nicht möglich ist.

Zunächst begegnet man in einem reishaltigen Mehl nach dem Auskochen mit Säure und Alkali den Reisspelzen, welche bei Verwendung geringhaltiger Sorten Reismehl oft in großer Menge angetroffen werden.

Es zeichnen sich diese Reisspelzen, Fig. 46 und 47 ep, vor allen übrigen durch ihre außerordentlich in die Breite gezogenen, kurzen, höckerig stark verkieselten Oberhautzellen aus, die mit langen seitlichen Fortsätzen versehen, zackig in einander greifen. Unter ihnen, und zwar im rechten Winkel, liegen langgestreckte sog. Unterhaut- oder Hypodermazellen, Fig. 47 f f_1 f_2, welche mit den Oberhautzellen durch kammartige Auswüchse, die in korrespondierende Vertiefungen der angrenzenden Zellen passen, verbunden sind.

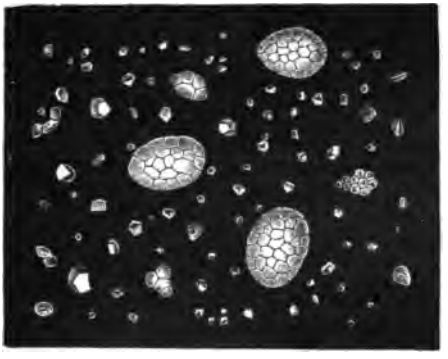


Fig. 48. Stärkekörner des Reis. Vergr. 300.

Charakteristisch ist auch die eigentliche Schale des Reiskornes, das sog. Silberhäutchen, Fig. 45, welches ohne weitere Präparation der mikroskopischen Betrachtung zugängig ist und durch heiße Kalilauge zerstört wird.

Durch verdünnte Kalilauge mäßig zur Quellung gebracht, erkennt man an ihr 3 Schichten, von denen die oberste mit derbwandigen porösen Zellen mit tief wellig gekrümmten Querwänden auffallen.

Darunter, und ihre Richtung rechtwinklig kreuzend, liegen die dem innern Epithel der Fruchthaut entsprechenden Schläuche, welche vielfach gebogen, aber nicht oder nur wenig knorrig, bis 0,15 mm lang und 0,005 mm breit sind. Die untere Schicht, die eigentliche Samenhaut besitzt prismatische Zellen, oft von bedeutender Länge, meist lückenlos verbunden, mitunter aber auch kleine Intercellularräume zwischen den abgerundeten Endflächen freilassend.

Die Stärkekörner des Reis, Fig. 48, haben einige Ähnlichkeit mit denen des Hafers. Auch hier findet man in einem Präparate zahlreiche isolierte kleine polygonale Stärkekörner, neben welchen eiförmige Klumpen mit 2 bis 100 einzelnen Körnchen angetroffen werden.

Digitized by Google

Mais, Zea Mais L.

Die weitaus größere Menge des Mais wird auf Stärke verarbeitet, welche bei uns die mannigfachste Verwendung findet.

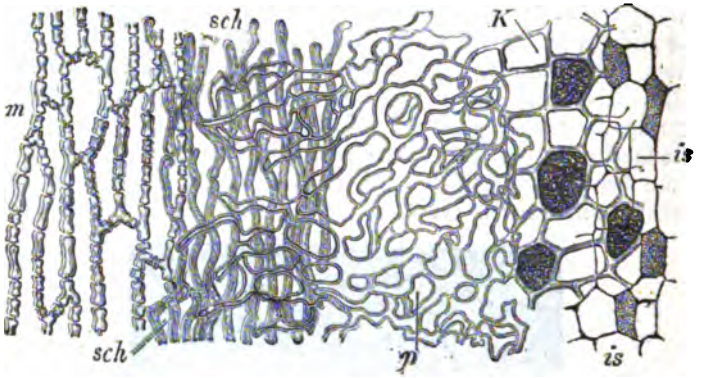


Fig. 49. Schichten der Maisschale in der Flächenansicht. Vergr. 160. m Mittelschicht; p Schwammparenchym; sch Schlauchzellen; is Innenschicht (der hyalinen Schicht anderer Cerealien entsprechend); K Kleberschicht.

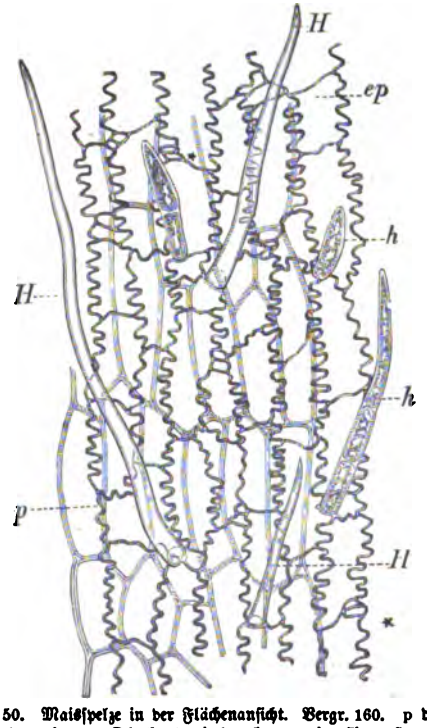


Fig. 50. Maisspelze in der Flächenansicht. Vergr. 160. p das Grundgewebe; ep Oberhaut mit den langen einzelligen Haaren H und den kurzen, leicht abfallenden, 1—3 zelligen Haaren h; * Spuren abgefallener Haare.

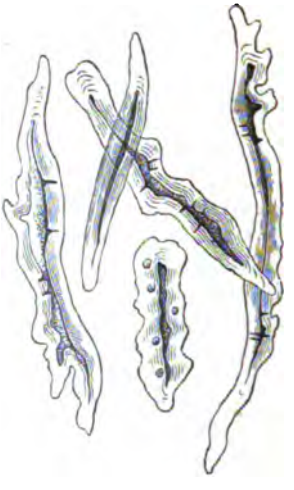


Fig. 51. Isolierte Elemente der Mittelschicht der Maisschale.

Digitized by Google

Die Erkennung des Maismehles und die Unterscheidung desselben von anderen Mehlsorten ist sehr leicht, denn der Mais hat einfache große, 5 bis 6 eckige oder rundlich-eckige Stärkekörner, Fig. 52, von meist 16—22 mm Durchmesser mit einer großen, oft strahligen Kernhöhle.

Zuweilen findet man in den Mahlprodukten des Mais noch Spelzenteile, Fig. 50, welche aus zwei sehr zarten, durchsichtigen Häutchen gebildet werden.

Die äußere, aus wellig konturierten, wenig verdickten Zellen gefügte Oberhaut trägt zweierlei Haarformen. Die einzelligen, sehr langen, gleichmäßig zugespitzten Haare bilden die Wimpern am Spelzenrande, kommen aber auch auf der Fläche noch ziemlich reichlich vor.

Weniger häufig als diese langen, einzelligen Haare kommen die kurzen, stumpf endigenden, zwei- oder dreizelligen Haare vor, welche oft abfallen und die zwischen den Oberhautzellen verbliebenen Spuren erkennen lassen.

Fig. 52. Stärkekörner des Mais. Vergr. 300.

Die Schichten der Maisschale in der Flächenansicht, Fig. 49, zeichnen sich von den entsprechenden Fruchthäuten der übrigen Cerealien durch höchst unregelmäßiges Gefüge des Schwammparenchyms aus. Dasselbe stellt ein kaum auflösbares Gewirr von vielfach verästelten Zellen mit polypenartigen Ausstülpungen dar. Quer zu dieser Zellenlage und auf dieselbe gelagert verlaufen Schläuche, welche ziemlich leicht erkennbar häufig untereinander in Verbindung stehen.

Buchweizen, Polygonum Fagopyrum L.

Der Buchweizen ist die Frucht einer einjährigen Pflanze aus der Familie der Polygonaceen, welche vorwiegend im nördlichen Deutschland auf sandigem Haideboden kultiviert wird. Die Frucht wird nach Entfernung der Fruchtschale als halbfeines Mehl zur Bereitung von mancherlei Speisen verwendet.

Hier und da bleiben Teile der Fruchtschale an dem Samen hängen und werden den Mahlprodukten beigemengt. Die abfallende Schalenkleie

Digitized by Google

wird als solche verwendet oder auch anderen Futtermitteln beigemengt. Die Gestalt der Fruchtschalen-Zellen ist durch Fig. 53 zur Anschauung gebracht. Sehr charakteristisch von diesen sind die unter o dargestellten

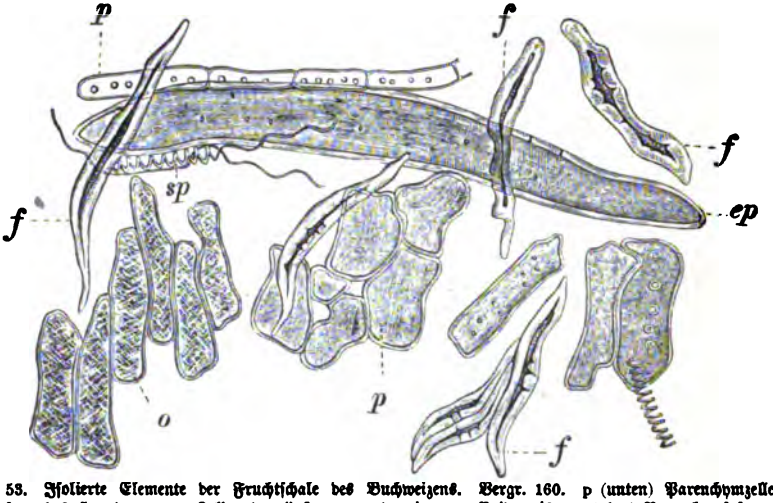


Fig. 53. Isolierte Elemente der Fruchtschale des Buchweizens. Vergr. 160. p (unten) Parenchymzellen; f Fasern des Hypoderma; o Zellen der äußern, ep der inneren Epidermis; p (oben) Parenchymfaser aus einem Gefäßbündel; sp kleine Spiralde.

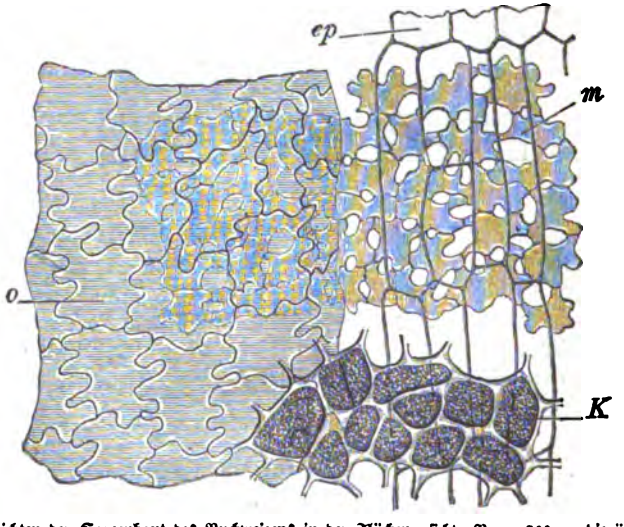


Fig. 54. Schichten der Samenhaut des Buchweizens in der Flächenansicht. Vergr. 300. o die äußere, ep die innere Samenhaut, dazwischen das Schwammparenchym m; K Kleberzellen.

Oberhautzellen der Außenseite, deren Flächen durch ein Netz sich kreuzender Streifen gezeichnet ist.

Die gelbbraune Samenhaut des Buchweizens, Fig. 54, welche meist mit vermahlen wird, besteht auf der Außenseite des Kornes aus großen,

Digitized by Google

flachen, wellig buchtigen Zellen, unter denen ein Parenchym aus sternförmig verzweigten Zellen mit gelbem Protoplasmainhalt sich ausbreitet.

Die Stärkekörner des Buchweizens sind sehr kleine, rundliche oder eckige Körnchen von meist 0,004—0,006 mm Durchmesser, welche oft zu stäbchenförmigen Aggregaten zusammengelagert sind.

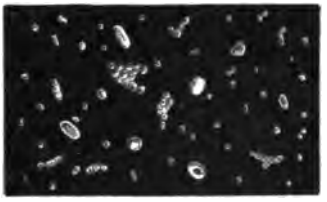


Fig. 55. Stärkekörner des Buchweizens.

Von der ihr ähnlichen Reis- und Haferstärke ist die Buchweizenstärke durch die Größe der einzelnen und die Form der zusammengesetzten Stärkekörner verschieden. Auch besitzt die Buchweizenstärke eine Kernhöhle, die bei der Stärke des Reis und Hafers weniger oft vorkommt. Reis-, in Buchweizenmehl erkennt man mit Sicherheit an dem vorhandenen Silberhäutchen des ersteren (Fig. 45).

Kartoffelmehl.

Die Kartoffeln werden vereinzelt wohl für sich getrocknet und gemahlen. Das unter dem Namen „Kartoffelmehl" im Handel vorkommende Kartoffelfabrikat pflegt jedoch eine mehr oder weniger unreine Kartoffelstärke zu sein.

Fig. 56. Kartoffel-Stärke. $^{300}/_{1}$.

Das Kartoffel-Mehl bzw. die Stärke wird vielfach den Nahrungsmittel-Konserven zugesetzt, andererseits erfährt es selbst mitunter Zusätze von geringwertigeren Getreidemehlen bzw. deren Stärke.

Digitized by Google

Der Bau und die Form der großen Kartoffelstärke-Körner sind so verschieden von denen aller bei uns gebräuchlichen Mehle, daß sie unter allen Umständen zu erkennen sind. Die Kartoffel enthält aber auch kleine Körner, welche nicht wesentlich von Weizen-, Roggen- und Gerstenstärke unterschieden sind.

Nur bei einigermaßen erheblichen Mengen beigemengter fremdartiger Mehle kann die Vermehrung der kleinen und linsenförmigen Körner neben den typischen Formen anderer Stärkearten nicht entgehen.

Bei Gegenwart von Weizenmehl werden ferner die großen concentrischen Körner sich verraten. Ist Roggenmehl zugesetzt, so giebt sich dieses durch die in der Mehrzahl strahlig zerklüfteten großen Stärke-Körner zu erkennen. Ebenso verrät sich die Stärke der Leguminosen durch ihre bohnenartige Form mit den charakteristischen Längsrissen (vergl. Fig. 61 S. 286).

Andere einheimische Mehle und Stärkearten, welche dem Kartoffelmehl beigemengt werden könnten, bestehen zum größten Teil aus zusammengesetzten und eckigen Körnern, während Kartoffelstärke überhaupt wenig kleine Körner enthält, und diese fast kugelig sind.

Die Leguminosensamen.

Von Dr. C. Böhmer[70]).

Die Leguminosensamen zeichnen sich im Gegensatz zu den Getreidekörnern in ihrer chemischen Zusammensetzung durch Stickstoffreichtum aus. Lupine und Sojabohne enthalten auch größere Mengen Fett. Als Futtermittel finden vorwiegend Verwendung: Erbsen, Bohnen und deren Abfälle; Wicken, Lupinen und Sojabohnen werden seltener, von Linsen wohl nur die Abfälle verwendet.

Mikroskopisch erkennt man die Leguminosen an den nierenförmigen Stärkekörnern (Erbsen, Bohnen, Wicken, Linsen), den dickwandigen Palisadenzellen, den eigentümlich geformten Säulenzellen, der Oberhaut der Keimlappen und den getüpfelten, in der Nähe der Intercellularräume meist stark verdickten Zellen der Keimlappen. In den zum Zwecke der mikroskopischen Untersuchung mit Macerationsmitteln behandelten Futtermitteln erblickt man die Zellen und Zellschichten unter dem Mikroskop in Konglomeraten neben und über einander liegen. Je nach ihrer Lage geben sie dann ein verschiedenes Bild. Meist erblickt man sie nicht, wie sie in Abbildungen gewöhnlich dargestellt werden, in der Seitenansicht, d. h. im Querschnitt des Samens, sondern in der Tangential- oder Oberflächenansicht, d. h. aus der Richtung der Samenperipherie nach dem Samencentrum gesehen. In dieser Lage geben namentlich die Palisaden- und Säulenzellen und die Oberhaut der Keimlappen wichtige Merkmale zur Unterscheidung der einzelnen Leguminosen.

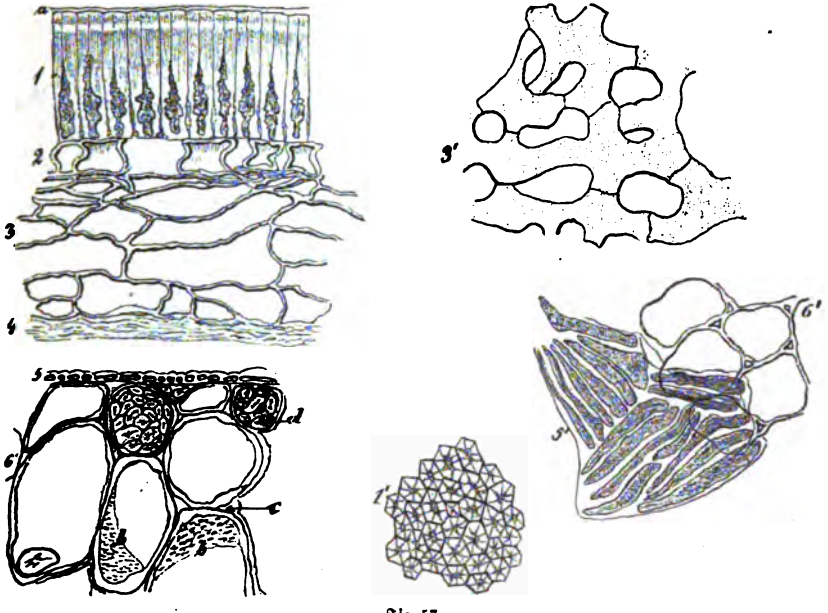
Zur Erläuterung der bei allen Leguminosen ähnlichen Stärkeform kann die Linsenstärke dienen (vergl. Fig. 61 S. 286).

---

[70]) Nachstehende Abbildungen sind vom Verfasser, jetzt Gutsbesitzer in Rodewitz bei Pommritz, während seiner Thätigkeit an der Versuchsstation Münster i. W. angefertigt und mir auch für vorliegende Schrift freundlichst überlassen worden.

Digitized by Google

Schotenerbſe, Pisum sativum L. $^{200}/_{1}$.



Querſchnitt.
1 Palliſadenzellen. 2 Säulenzellen. 3 Parenchymzellen. 4 Innen-Epithel. 5 Oberhaut der Samenlappen. 6 Cotyledonargewebe. a Cuticula. b Getüpfelte Membranen. c Verdickung der Intercellularräume. d Stärkekörner.

Fig. 57.

Tangentialanſichten zu den entſprechenden Nummern des Querſchnittes.

Unter dem Mikroſkop fallen die dickwandigen, langgeſtreckten Palliſadenzellen (Länge 100 Mikromm.), die getüpfelten Membranen des Cotyledonargewebes mit den großkörnigen, nierenförmigen Stärkekörnern (30—40 Mikromm.) und die ſäulenartigen Zellen (2) in die Augen. (Siehe Fig. 58 und 62 bei Vicia und Lupinus, Tangentialanſichten der Säulenzellen.) Handelt es ſich um Identificierung der Art eines zu einem Futtermittel verwendeten Leguminoſenſamens, ſo geben Länge, Dicke und Form der Palliſadenzellen, das Lumen und die Konturen der Säulenzellen und die gruppenweiſe nach verſchiedenen Richtungen tangential geſtreckten, unregelmäßig geformten, proteïnreichen Oberhautzellen der Keimlappen hierzu Anhaltspunkte. Die Palliſaden beſitzen mit denen der übrigen Leguminoſen gemeinſam ſtarkes Lichtbrechungsvermögen, bemerkenswerte Reſiſtenz gegen chemiſche Agenzien und laſſen in der Querlage (Querſchnitt) unter der äußeren Begrenzungsfläche eine ſog. Lichtlinie erkennen.

Digitized by Google

Saubohne, Vicia Faba major $^{200}/_{1}$.

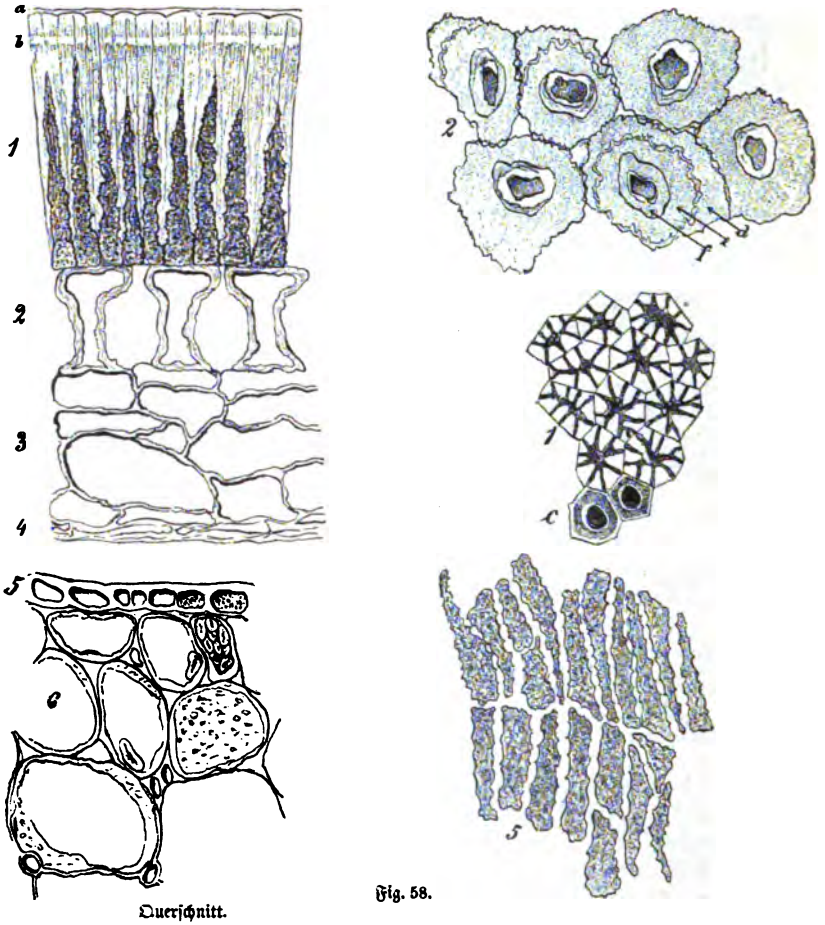


Fig. 58.

Querschnitt.

1 Palisadenzellen. 2 Säulenzellen. 3 Parenchym. 4 Innere Oberhaut der Samenschale. 5 Oberhaut der Cotyledonen. 6 Cotyledonengewebe. a Cuticula. b Lichtlinie. c im unteren Teil durchschnittene Palisadenschicht. d unterer, e oberer, f mittlerer Teil der Säulenschicht.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Die Zelllagen der Bohne kongruieren mit denjenigen der Erbse, jedoch besitzen die Zellen der ersteren durchgängig derbere Struktur. Die leistenförmigen Verdickungen der Palisaden (Länge 140 Mikromm.) verlieren sich an dem unteren, den Säulenzellen zugekehrten Ende ganz und machen einem braunen Farbstoff Platz. Die Säulenzellen (Tangentialansicht 2 d e f) erscheinen wie diejenigen der Erbse in der Tangentialansicht 3fach konturiert. Das großzellige Keimlappengewebe wird von einer Oberhaut bedeckt, deren tangential gestreckte Zellen abweichend von denen anderer Leguminosen in der Tangentialansicht eigentümlich wellig konturierte Begrenzungsflächen zeigen.

Digitized by Google

Saatwicke, Vicia villosa $^{200}/_{1}$.

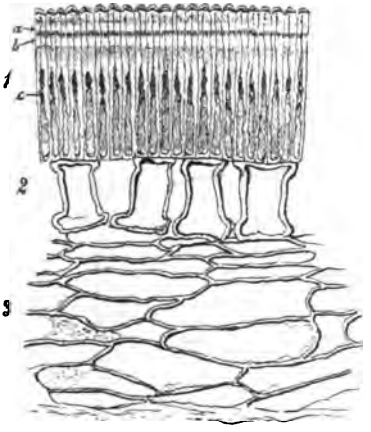


Fig. 59.

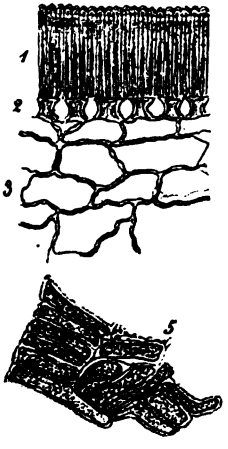
Querschnitt.

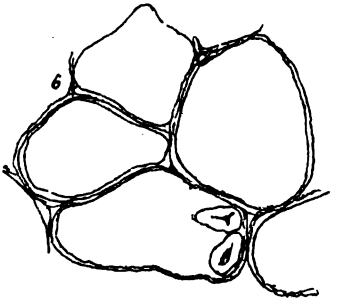
1 Palisadenzellen. 2 Säulenzellen. 3 Parenchym der Samenschale. a und b Lichtlinien. c Farbstoff.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Die Zellen der Wicke zeichnen sich mit denen der Linse durch zarte Struktur aus, ihr Bau harmoniert mit dem der anderen Leguminosen. Die schmalen, stäbchenartigen Palisaden lassen im Querschnitt am peripherischen Ende warzenförmige Erhöhungen, weniger deutlich eine doppelte Lichtlinie erkennen, bei den dunkel gefärbten Wicken enthalten sie einen gelbbraunen Farbstoff. In Querschnittlage fällt das breite Lumen der Säulenzellen in die Augen.

Linse, Ervum Lens L. $^{200}/_{1}$.





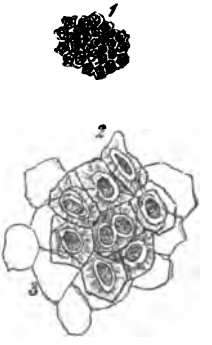


Fig. 60.

Querschnitt.

1 Palisadenzellen. 2 Säulenzellen. 3 Parenchym der Samenschale. 5 Oberhaut der Cotyledonen. 6 Parenchym der Cotyledonen.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Digitized by Google

Bei der Linse bemerkt man an der peripherischen Begrenzungsfläche der zierlichen Palisaden (Länge 40, Breite 6 Mikromm.) am Querschnitt wellige Erhebungen. Die Säulenzellen erscheinen in der Tangentialansicht nur

Fig. 61. Linsenstärke. $^{300}/_{1}$ (nach Möller).

2fach konturiert und 5- bis 6seitig polygonal. Die Cotyledonen werden von einer aus tangential gestreckten Zellen bestehenden Schicht umgeben, deren Zellwände nicht durchbohrt oder wellenförmig gebogen sind. In den Keimlappen befindet sich Stärke. (Fig. 61.)

Gelbe Lupine, Lupinus luteus. $^{300}/_{1}$. (Fig. 62.)

Bei der gelben Lupine zeichnen sich die mächtig entwickelten Palisaden der Schale durch die doppelwellenförmige Biegung des basalen Teiles aus. Auch die derben und dabei englumigen Säulenzellen weichen insofern vom Bau der korrespondierenden Zellen der Buffbohne und Erbse ab, als sie im basalen Teil keine sehr deutliche Ausbiegung zeigen und daher in der Tangentialansicht nur 2 Konturen, die obere Ausbiegung und den Schaft der Säulenzelle erkennen lassen.

Die sog. Kleberschicht, welche die Keimlappen umgiebt, fällt durch die isodiametrischen und getüpfelten Zellen auf. Innerhalb der großporigen Membranen der Samenlappen befinden sich an Stelle von Stärke nur Proteinkörner.

Sojabohne, Soja hispidum. $^{300}/_{1}$. (Fig. 63.)

(Nach Hanausek.)

Die Palisadenschicht der Sojabohne setzt sich aus kleinen Zellen (Länge 60 Mikromm.) zusammen, welche kleiner sind als die darunter liegenden Säulenzellen. Diese sind radial außerordentlich gestreckt und daher bei macerierten Samen oft in der Querschnittlage sichtbar. Sie fallen durch stark verdickte Längs- und dünne Querwände auf. Die kapitälförmige Ausstülpung an den beiden Längsenden scheint wenig ausgebildet zu sein. Im Parenchym der Keimlappen befinden sich vornehmlich Proteinkörner und Fett.

Digitized by Google

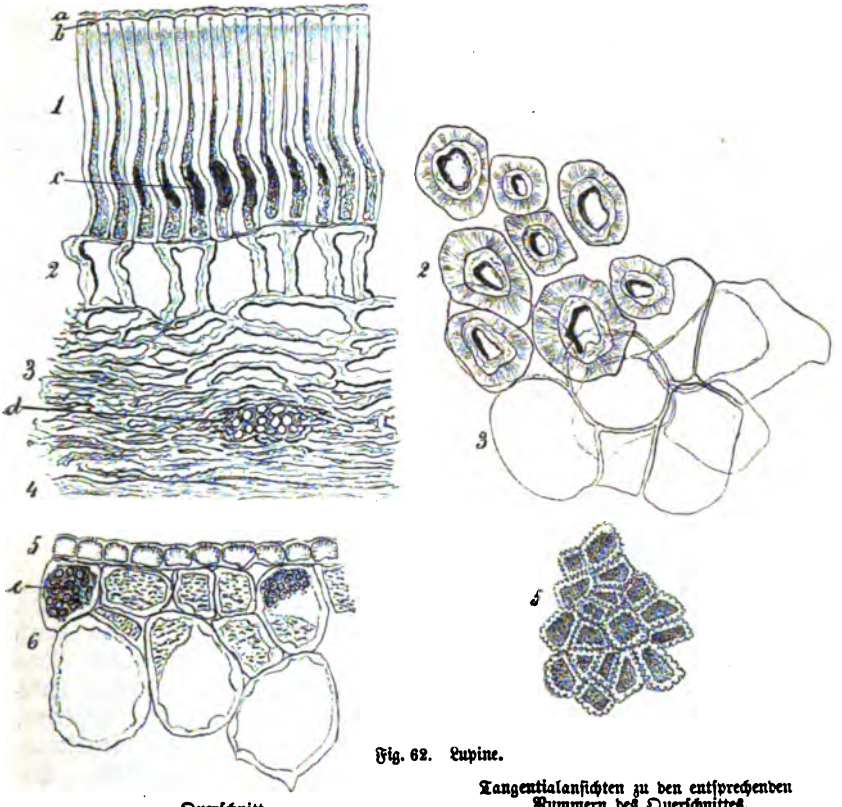


Fig. 62. Lupine.

Querschnitt.

1 Palisadenzellen. 2 Säulenzellen. 3 Parenchym der Schale. 4 Innenepithel. 5 Oberhaut der Samenlappen. 6 Parenchym der Samenlappen. a Cuticula. b Lichtlinie. c Farbstoff. d Gefäßbündel. e Proteinkörner.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

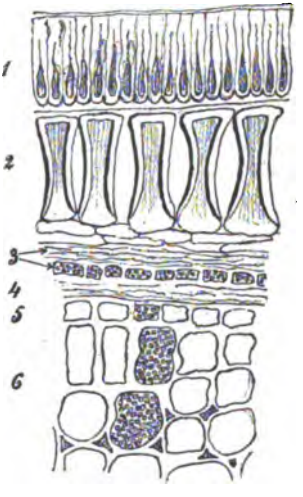


Fig. 63. Sojabohne (Querschnitt.)

1 Palisadenzellen. 2 Säulenzellen. 3 Innere und äußere Parenchymschicht. 4 Hyaline Streifen. 5 Oberhaut der Cotyledonen. 6 Parenchym der Cotyledonen.

Digitized by Google

Rückstände der Ölfabrikation.

Von Dr. C. Böhmer[71]).

Von den Ölsamen und deren Rückständen, den als Futtermittel durchweg hochgeschätzten Ölkuchen, sind bis jetzt nur die gangbarsten einer mikroskopischen Untersuchung unterworfen worden. Von den selteneren Rückständen der Ölsamen: Bucheckern, Mandeln, Wall- und Haselnüsse, Kürbiskerne, Tabaksamen, Kümmel-, Anis-, Fenchel-, Kapok- 2c. Samen, liegen bis jetzt für die Zwecke der Futtermittelkontrole brauchbare mikroskopische Untersuchungen nicht vor. Insofern ist dieses Kapitel noch lückenhaft. Jedoch können für die letzteren Rückstände mikroskopische Abbildungen entbehrt werden, weil sie nur selten als Handelsfuttermittel Verwendung finden und auch kaum zur Verfälschung derselben dienen. Nötigenfalls muß man sich im gegebenen Falle mit Vergleichspräparaten von dem betreffenden natürlichen Samen Aufklärung verschaffen.

Bezüglich der Vorbereitung für die mikroskopische Untersuchung vergl. S. 261.

Rückstände von Leinsamen, Linum usitatissimum L.

Der Leinsamen kommt entweder als solcher bzw. im gemahlenen Zustande, oder als Leinkuchen bzw. Leinmehl nach Entfernung des Öles durch Pressen oder seltener durch chemische Extraktionsmittel, in den Handel. Das Leinsamenmehl und die entfetteten Rückstände sind nicht nur wegen ihres Nährstoffgehaltes, sondern vorwiegend wegen ihrer diätetischen Wirkung, welche durch den Schleimgehalt bedingt ist, geschätzt und werden verhältnismäßig viel teuerer bezahlt als andere Ölsamen und deren Abfälle. Sie sind daher nicht selten den verschiedensten Verfälschungen ausgesetzt. Als Verfälschungsmittel dienen z. B. Kleie, verdorbenes Getreide- oder Futtermehl, Reismehl, Abfälle der Maisstärkefabrikation, Cacaoschalen, sonstige Ölkuchen: Erdnuß-, Bucheckern-, Ricinuskuchen 2c.

Weitere Verfälschungen bestehen in der Beimengung von Mineralstoffen und Wasser als solchem bis zu 23 %. Der mitunter beim Anrühren von Leinkuchen bzw. Mehl auftretende Blausäuregeruch kann auf einen größeren oder geringeren Gehalt des Leinsamens selbst an Amygdalin zurückgeführt werden.

Bei Entscheidung der Frage, ob ein Leinkuchen bzw. Mehl rein oder verfälscht ist, muß berücksichtigt werden, daß der Leinsamen fast stets mehr oder weniger natürliche Verunreinigungen enthält, welche durchweg 3—8 % mitunter aber über 50 % betragen.

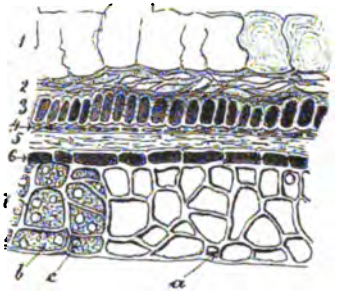
So fand Aug. Völcker an fremden Sämereien und anderen Unreinheiten in Leinsamen von Bombay 4,5 % (gewöhnliche Ware), 1,75 %

---

[71]) Vergl. Anm. 70. S. 282. Die Abbildung von „Oliventrester" ist Möller's „Mikroskopie 2c." entnommen, die von Ricinussamen ist von Dr. M. Schneider hier angefertigt worden.

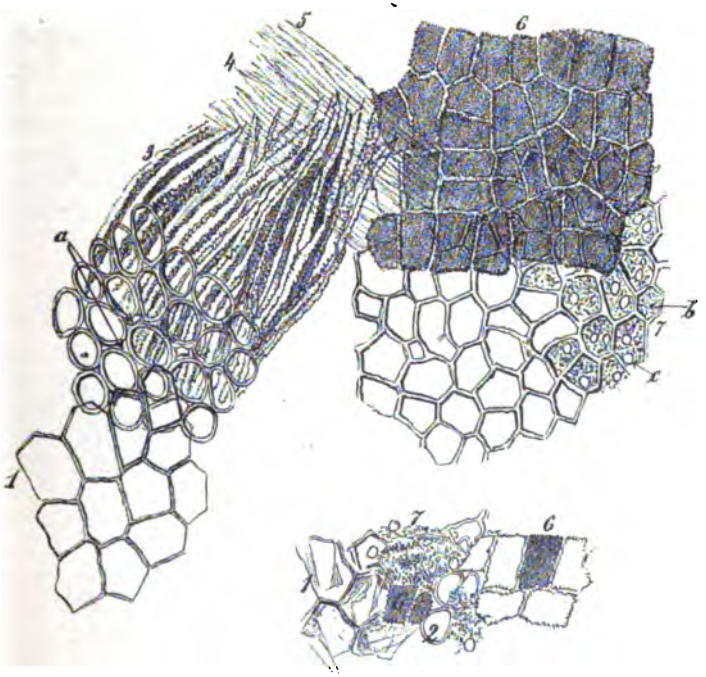
Digitized by Google

(feinste Ware), in Lein vom schwarzen Meer (3 Proben) 12, 19 u. 20 %, von Odessa 12,5 %, von Morskanski 7 %, von Petersburg beste Ware 3 %, gewöhnliche 41 %, geringere 43,5 %, schlechteste Ware 70 %, in Lein von Riga gewöhnliche Ware 35 %, gebrochene Probe 42—49,5 % Verunreinigungen. Unter diesen Umständen findet man in den Leinkuchen bzw.



1 Schleimzellen. 2 Parenchymzellen. 3 Sklerenchymzellen. 4 und 5 zusammengedrückte Testaschichten. 6 Pigmentschicht. 7 Endosperm. a Intercellularräume. b Proteinkörner. c Oeltropfen.

Querschnitt.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 64.

Mehlen stets mehr oder weniger fremde Bestandteile, ohne daß man gleich auf eine absichtliche Verfälschung schließen darf. Zu den gewöhnlichen Verunreinigungen gehören die Samen von z. B. Brassica-, Sinapis-, Polygonum-Arten, Spergel, Kornrade, Spitzwegerich, auch vereinzelt Leindotter

Digitized by Google

und Graminnen 2c. Es kommt daher wesentlich auf die Art und Menge der Verunreinigungen an, ob ein Leinkuchen bzw. Mehl als verfälscht oder als rein zu bezeichnen ist.

Für die mikroskopische Untersuchung teilt man das Mehl bzw. den gemahlenen Kuchen durch Sieben wie oben S. 261 in 2 Teile, untersucht den abgesiebten Teil auf Stärke, den gröberen Siebrückstand nach Behandeln mit Säure und Alkali auf fremde Schalenteile. Einige Fragmente lassen sich im Schlemmrückstand mit Hülfe der Lupe identificieren.

Unter dem Mikroskop bemerkt man (Fig. 64) in der Regel die in der Tangentialansicht polygonalen Schleimzellen (1), ferner die durch große Intercellularräume getrennten, kreisförmigen, radial bis auf ein spaltenförmiges Lumen zusammen gepreßten Parenchymzellen (2) und die gelbbraunen, dickwandigen, in einander gekeilten faserförmigen Sclerenchymzellen (3) innig verwachsen, neben und über einander liegend. Die Sclerenchymzellen zeichnen sich durch ihr inniges Gefüge, ihren dunklen Inhalt, die porösen Verdickungen und den stäbchenförmigen Querschnitt aus. Ein eigentümliches Bild geben ferner die mit dem darunter liegenden Endosperm verwachsenen 4—5seitigen Pigmentzellen. Sie enthalten einen dunkelbraunen Farbstoff und erscheinen über oder unter den polygonalen farblosen Endospermzellen wie in einem Netze liegend; ihre Wände sind von feinen Porenkanälen durchbohrt. Das parenchymatische Endosperm und die Cotyledonen enthalten zahlreiche Proteïnkörner und Öltröpfchen. Stärkekörner sind nur in unreifen Samen aufzufinden. Stete Begleiter der Leinsamenrückstände sind, wie gesagt, Hederichsamen, Fragmente von Knötericharten, Kornrade, Hirtentäschchen, Leindotter, Gänsefuß und Wiesengräsern; sie sollen jedoch 2—5% vom Ganzen nicht übersteigen.

Rückstände von Raps- und Rübsensamen.

Sowohl die aus Rapssamen, Brassica Napus oleifera, und zwar die aus Winterraps Br. Napus hiemalis und Sommerraps Br. campestris, als auch die aus Rübsensamen, Brassica Rapa oleifera gewonnenen Ölkuchen bzw. entfetteten Rückstände enthalten für gewöhnlich sehr viel natürliche Verunreinigungen. So fand R. Heinrich in 100 kg Rapskuchen:

400	Korn	Kornrade,	Agrostemma Githago
3680	„	Wucherblumen,	Chrysanthemum segetum
896	„	Knöterich,	Polygonum lapathifolium
212	„	Kornblume,	Centaurea cyanus
92	„	Weizen,	Triticum vulgare
240	„	Sauerampfer,	Rumex acetosa
400	„	Melde,	Chenopodium album
544	„	Kleeseide,	Cuscuta epythimum
56	„	Blutkraut,	Polygonum bistorta
124	„	Sherardia,	Sherardia arvensis
40	„	Leinsamen,	Linum usitatissimum
36	„	Ehrenpreis,	Veronica Chamaedris
56	„	Wegebreit,	Plantago lanceolata
80	„	Valerianella und	28 Korn einer Lolium-Art.

Digitized by Google

Am häufigsten finden sich Sinapisarten und Hederichsamen (Raphanus Raphanistrum), welcher letztere vielfach absichtlich beigemengt und in letzterer Zeit sogar für sich gepreßt als Raps-, Rübsen- oder unter dem einfachen Namen Ölkuchen in den Handel gebracht wird.

Wenn schon die reinen Raps- und Rübsenkuchen an sich wegen des Senfölgehaltes einen scharfen Geschmack haben, so ist dieses umsomehr bei etwaigem Gehalt an Sinapisarten der Fall — über die Bestimmung des Senföles vergl. S. 254. — Diese Art Rückstände bewirken bald Durchfall, Verkalbung 2c., bald verleihen sie der Milch einen scharfen Geschmack 2c. Der häufig beigemengte Unkrautsamen des Pfennigkrautes soll der Milch einen Knoblauchgeschmack verleihen. Eine andere Verfälschung soll nach Crispo darin bestehen, daß man dunkelgefärbten Ölrückständen dieser Art durch Zusatz von Kalk wieder eine schöne grüne Farbe erteilt.

Der Nachweis der Verunreinigungen mit Senfsamen aller Art und noch mehr die Unterscheidung der einzelnen Brassicaarten ist wegen der Ähnlichkeit der anatomischen Struktur der Samen sehr schwierig, zumal man aus den gepreßten oder gequetschten Rückständen kaum Samenquerschnitte herstellen kann, sondern nur mit Oberflächenansichten der Frucht- und Samenschale zu thun hat.

Zur Unterscheidung mögen die folgenden Abbildungen dienen.

Winterraps, Brassica Napus hiemalis. $^{200}/_{1}$.

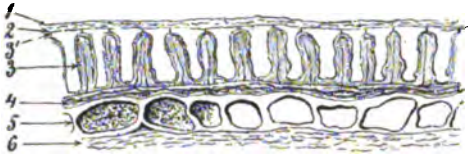
Die Brassicaarten besitzen einen von anderen Samen sehr verschiedenen, aber unter sich einen äußerst übereinstimmenden Bau der Zellschichten. Das Sameninnere oder die Cotyledonen bestehen vorwiegend aus isodiametrischen, zum Teil aus palisadenartig gestreckten, mit Protein und Fetttröpfchen gefüllten, farblosen Parenchymzellen. Eine ähnliche Übereinstimmung zeigen die farblosen, die Keimlappen umgebenden Zellreihen (5) und (6) Fig. 65 S. 292, welche sich mit der Samenschale abheben lassen. Von beiden fällt nur die ein- bis zweireihige, aus dickwandigen, in der Tangentialansicht polygonalen Zellen bestehende, mit Proteïnkörnern und Öltröpfchen dicht angefüllte Kleberschicht (5) ins Auge. Die Farbstoffschicht (4) besteht aus 1 bis 3 Reihen brauner, tafelförmiger Zellen.

Zur Diagnose am geeignetsten erweist sich die braune Stäbchenschicht (3). Sie zerfällt in einen oberen, äußerst dünnwandigen und einen unteren, dickwandigen Teil. Der erstere löst sich beim Macerieren leicht von dem letzteren ab und erscheint in der Tangentialansicht als ein farbloses, engmaschiges Netz; der untere besteht aus 5—6 seitigen, gelbbraunen Polygonen, die entsprechend der Lage und Länge der Stäbchen beim Raps nur von einem wenig bemerkbaren Schattennetz überzogen erscheinen. Zur näheren Orientierung muß man den Querschnitt zu Rate ziehen.

Beim Raps zeigen sich die Stäbchen im Querschnitt alle in gleicher Länge, und die Zelllumina sind zum Unterschied von anderen Brassicaarten so breit und mitunter breiter als die seitlichen Doppelwände. Beim Rübsen variiert die Länge der Stäbchen mehr oder weniger, wodurch in der Tangentialansicht ein ziemlich deutliches Schattennetz hervorgerufen

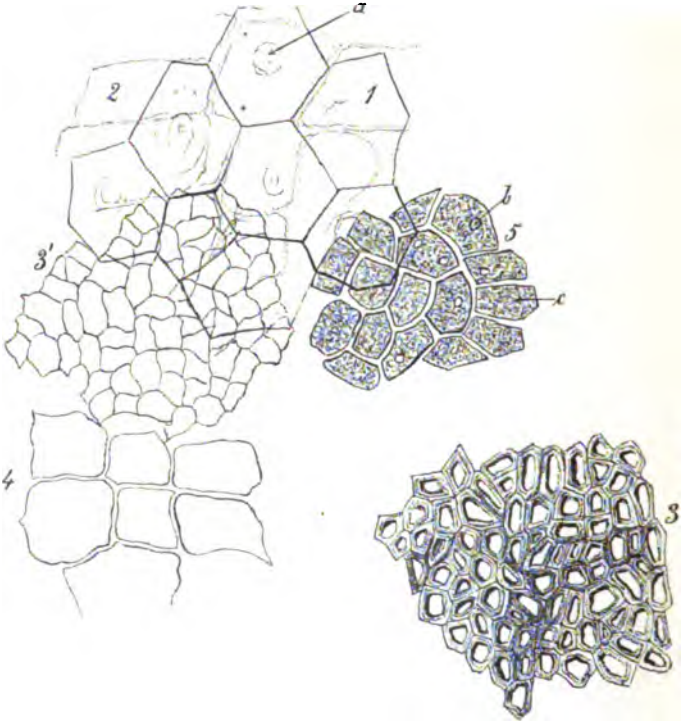
Digitized by Google

wird, und gleichzeitig sind die Lumina enger als die seitlichen Doppelwandungen. Das im Querschnitt dünne Häutchen der beiden obersten Zellagen differenziert sich in eine in der Tangentialansicht aus 5—6 seitigen



1 Epidermis. 2 Parenchymschicht. 3 Stäbchenschicht. 3' dünnwandiger Teil derselben. 4 Farbstoffschicht. 5 äußere 6 innere Endospermschicht. a Lumen der Epidermiszellen. b Oeltropfen. c Proteinkörner.

Querschnitt.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 65.

polygonalen Zellen bestehende Epidermis und 2—3 Reihen tangential, tafelförmig gestreckter, zartwandiger Parenchymzellen.

Sommerrübsen, Brassica Rapa annua $^{200}/_{1}$.

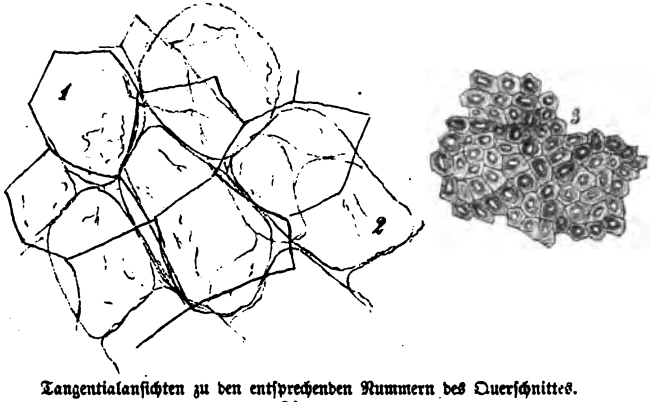
Die Zellstruktur des Sommerrübsens ist nahezu übereinstimmend mit derjenigen von Brassica Napus, nur die der Stäbchenschicht ein wenig abweichend. Die Länge der Stäbchenzellen (Fig. 66 S. 293) variiert nämlich in ziemlich regelmäßigen Abständen um eine Kleinigkeit, und deshalb er-

Digitized by Google

scheint die Schicht in tangentialer Lage über den längeren Stäbchen wie von einem undeutlichen Schattennetz überzogen. Gleichzeitig sind die radialen Zell-

1 Epidermis. 2 Parenchymschicht. 3 Stäbchenschicht. 4 Farbstoffschicht. 5 äußere 6 innere Endospermschicht.

Querschnitt.

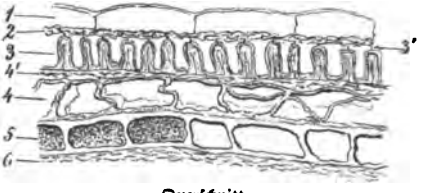


Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 66.

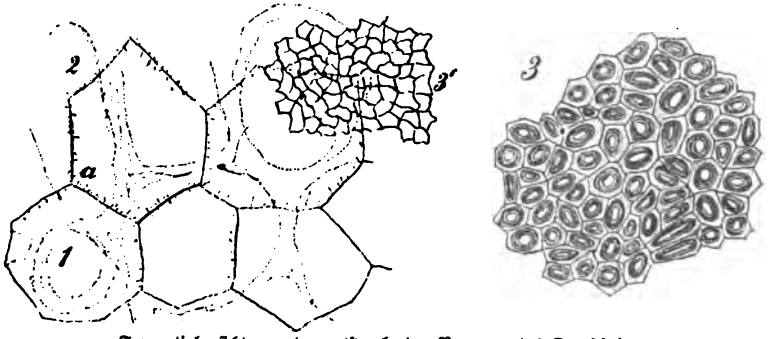
wände am centralen oder basalen Teil so verdickt, daß die Zelllumina nahezu verschwinden, niemals aber den Durchmesser der Doppelwandungen erreichen.

Kohlsaat, Brassica oleracea. $^{200}/_{1}$.

1 Epidermis. 2 Parenchym. 3' Dünnwandiger Teil der Stäbchen. 3 Stäbchenschicht. 4' Zwischenschicht. 4 Farbstoffschicht. 5 äußere 6 innere Endospermschicht.



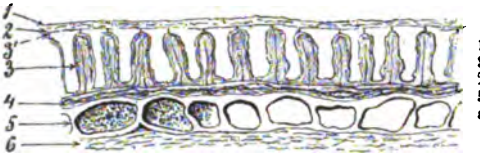
Querschnitt.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 67.

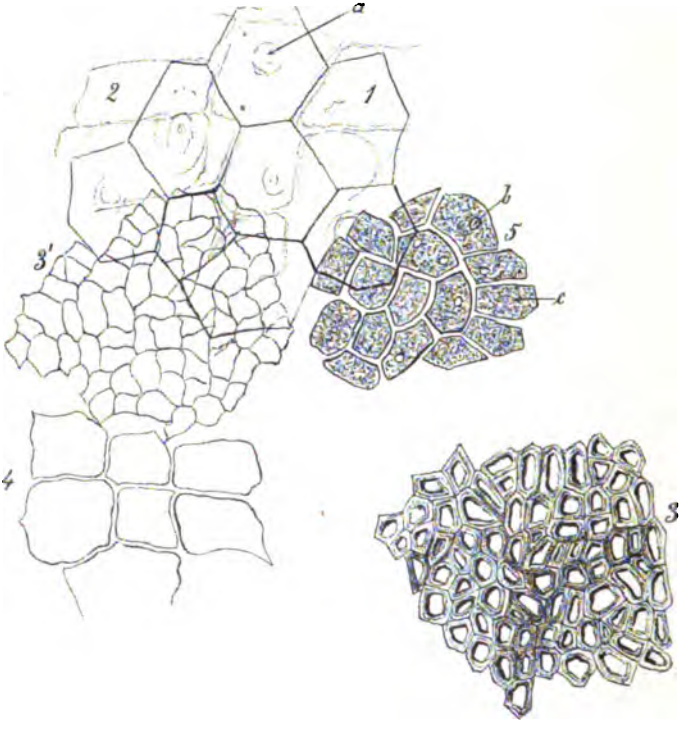
Digitized by Google

wird, und gleichzeitig sind die Lumina enger als die seitlichen Doppelwandungen. Das im Querschnitt dünne Häutchen der beiden obersten Zellagen differenziert sich in eine in der Tangentialansicht aus 5—6 seitigen



1 Epidermis. 2 Parenchymschicht. 3 Stäbchenschicht. 3' dünnwandiger Teil derselben. 4 Farbstoffschicht. 5 äußere 6 innere Endospermschicht. a Lumen der Epidermiszellen. b Oeltropfen. c Proteinkörner.

Querschnitt.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 65.

polygonalen Zellen bestehende Epidermis und 2—3 Reihen tangential, tafelförmig gestreckter, zartwandiger Parenchymzellen.

Sommerrübsen, Brassica Rapa annua $^{200}/_{1}$.

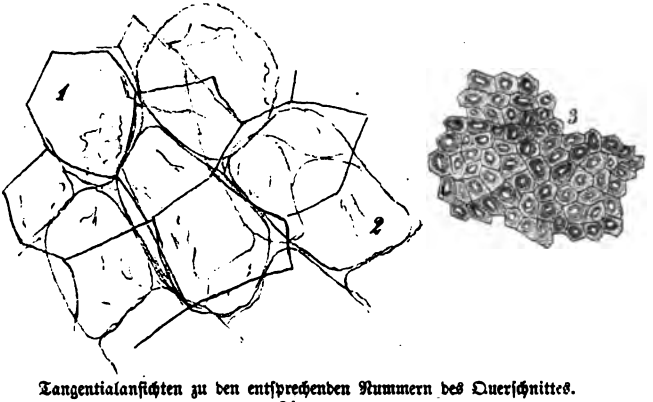
Die Zellstruktur des Sommerrübsens ist nahezu übereinstimmend mit derjenigen von Brassica Napus, nur die der Stäbchenschicht ein wenig abweichend. Die Länge der Stäbchenzellen (Fig. 66 S. 293) variiert nämlich in ziemlich regelmäßigen Abständen um eine Kleinigkeit, und deshalb er-

Digitized by Google

scheint die Schicht in tangentialer Lage über den längeren Stäbchen wie von einem undeutlichen Schattennetz überzogen. Gleichzeitig sind die radialen Zell-

1 Epidermis. 2 Parenchymschicht. 3 Stäbchenschicht. 4 Farbstoffschicht. 5 äußere 6 innere Endospermschicht.

Querschnitt.

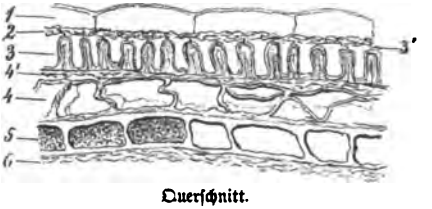


Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 66.

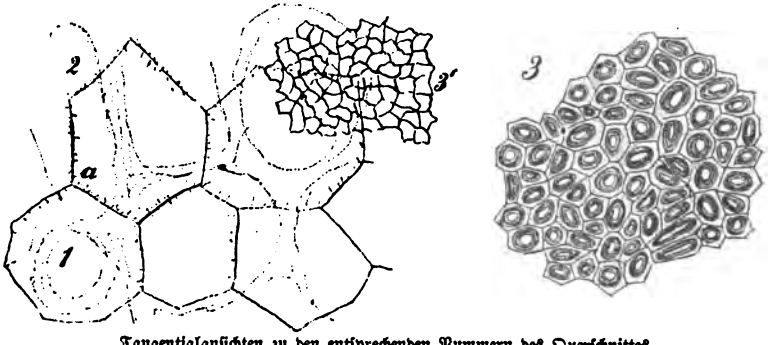
wände am centralen oder basalen Teil so verdickt, daß die Zelllumina nahezu verschwinden, niemals aber den Durchmesser der Doppelwandungen erreichen.

Kohlsaat, Brassica oleracea. $^{200}/_{1}$.

1 Epidermis. 2 Parenchym. 3' Dünnwandiger Teil der Stäbchen. 3 Stäbchenschicht. 4' Zwischenschicht. 4 Farbstoffschicht. 5 äußere 6 innere Endospermschicht.



Querschnitt.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 67.

Digitized by Google

Die Zellstruktur von Brassic oleracea (Fig. 67 S. 293) ist derjenigen von Brassica Napus und Rapa sehr ähnlich. Die Stäbchen sind gleich lang, der seitliche, unverdickte Teil der Zellwände sehr kurz, auf Querschnitten kaum bemerkbar; auf denselben sind charakteristisch die hohen, in Wasser stark aufquellenden Epidermiszellen.

Man kann die Kohl-, Senf- und Hederichsamen zum Zwecke der Identifizierung in folgende 3 Gruppen einteilen:

I. Gruppe. Keine Maschenzeichnung, Lumina der Stäbchen durch schwarze Striche markiert.
Ackersenf (Sinapis arvensis); vergl. unter „Unkrautsamen" Fig. 88 S. 317.

II. Gruppe. Keine, oder doch keine deutlich geschlossene Maschenzeichnung, Lumina der Stäbchenzellen durchsichtig.
Raps (Brassica Napus oleifera).
Kohl („ oleracea).
Gelber indischer Raps (Brassica glauca).
Rübsen (Brassica rapa oleifera).
Brauner indischer Raps (Brassica dichotoma).
Weißer Senf (Sinapis alba); vergl. Fig. 89 S. 318.

III. Gruppe. Sehr scharf ausgeprägte Maschenzeichnung. Lumina der Zellen nur innerhalb der muldenförmigen Maschen durchsichtig.
Schwarzer Senf (Brassica nigra); vergl. Fig. 90 S. 319.
Hederich (Raphanus Raphanistrum); „ Fig. 87 S. 317.
Punktierter indischer Raps (Brassica ramosa).

Rückstände von Erdnüssen, Arachis hypogaea L. $^{200}/_{1}$.

Die Erdnußkuchen werden jetzt meist nur aus dem enthülsten Samen gewonnen. Vereinzelt gelangen aber noch Bruchstücke von der Hülse (Fruchtkapsel) mit in die Preßrückstände, und kann man diese an den langgestreckten holzigen Zellen leicht erkennen. Nicht selten enthalten die Erdnußkuchen größere Mengen Haare von den Preßbeuteln und sind derartige Ölkuchen mit Recht bei den Landwirten weniger beliebt, weil sie leicht zu Verstopfungen und Zusammenballungen im Darm Veranlassung geben können. Aus dem Grunde werden entweder die mittelst Wollpreßbeuteln aus den besseren Sorten Erdnüssen gewonnenen Kuchen oder das zerkleinerte und gesiebte Mehl vorgezogen.

Die Erdnüsse werden kalt und warm gepreßt. Die warmgepreßten Kuchen haben infolge des durch die Wärme bedingten Zerfallens der rötlichen Schalen häufig einen rötlichen Schein.

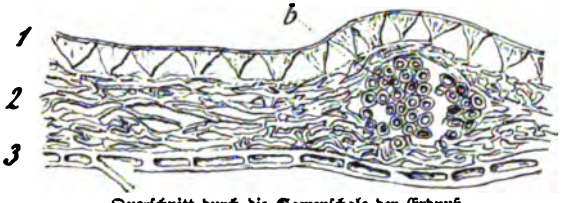
Als beste Erdnüsse gelten die aus dem nördlichen Senegambien (Rufisque, Kapor, Galam), als von mittlerer Qualität die hiervon südlicher bis zu den Bissagos-Inseln gewachsenen (Gambia, Kazamanze, Buma), als von geringerer Qualität die von der Sierra-Leona-Küste (Lagos).

Mitunter werden ganze Waggonladungen von Erdnußrückständen — besonders solche aus Marseille — von den Tieren verweigert; sie sind dann

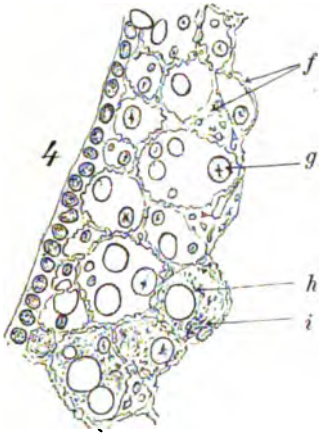
Digitized by Google

meistens aus verdorbenen, nicht sortierten Nüssen gewonnen. Cohn und Eidam erkannten unter den Mikroorganismen der Erdnußkuchen:

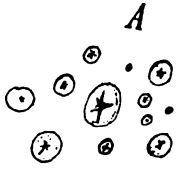
1. Einen gelben, nicht in Europa vorkommenden Aspergillus, der dem Aspergillus flavus nahe steht, welcher in Japan auch auf dem Reis



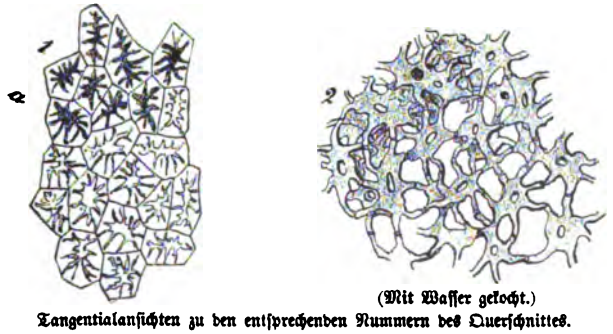
Querschnitt durch die Samenschale der Erdnuß.



Querschnitt durch den Keimlappen der Erdnuß.



Stärke.



(Mit Wasser gekocht.)

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

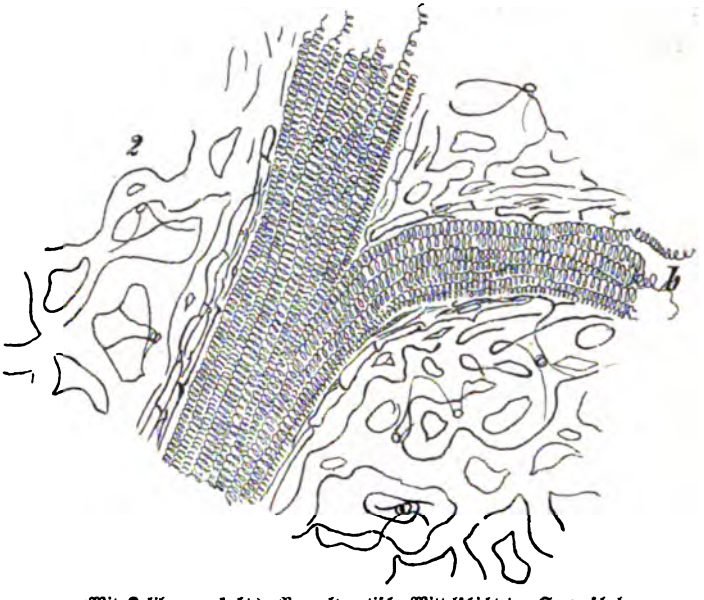
Fig. 68.

1 Epidermis. 2 Gefäßbündelschichten. 3 Innere Schalenoberhaut. 4 Keimlappen. f Poren. g Stärke. h Oel. i Eiweißkörner. A Stärkekörner. 1a Steinzellen mit rotbraunem Farbstoff. b Gefäßbündel mit Spiralen.

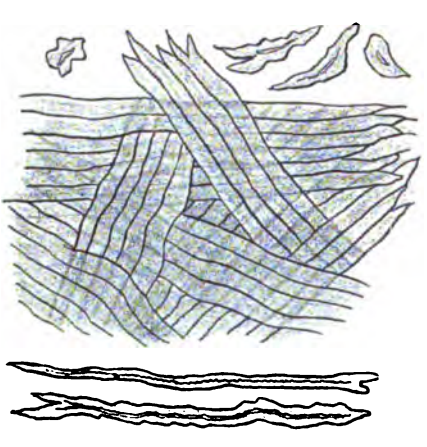
vorkommt. Dieser Aspergillus erscheint, wenn man das Erdnußkuchenmehl mit verhältnismäßig recht wenig Wasser anrührt, so massenhaft, daß er nach 48—60 Stunden eine vollständig gelbe Decke bildet.

Digitized by Google

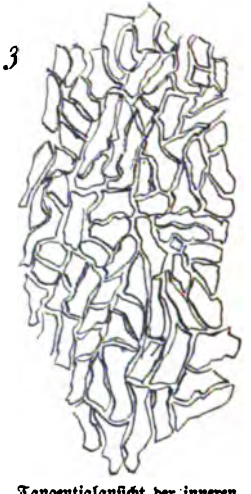
2. Einen schwarzen Aspergillus (vielleicht Aspergillus niger), der in Form von einzelnen Flecken zwischen dem vorigen auftritt. Rührt man



(Mit Kalilauge gekocht.) Parenchymatische Mittelschicht der Samenschale.



Langgestreckte, isolierte Zellen der Fruchtkapsel der Erdnuß (nach Benecke).



Tangentialansicht der inneren Oberhaut der Samenschale.

Fig. 69.

das Mehl mit etwas Wasser an und hält es feuchter als vorhin unter 1, so bilden sich an den trocknen Stellen nur die eben genannten Pilze, dagegen an den feuchteren ein dichter Rasen von

Digitized by Google

3. einem dem Mucor stolonifer (auch Rhinopus nigricans) ähnlichen Pilz, dessen Sporen mitunter schon in dem ursprünglichen Mehl aufgefunden werden können.

4. Mehrere andere Mucorarten in geringerer Menge, so Mucor circinellus u. a.

Unter den Spaltpilzen konnten Cohn und Eidam Bakterium und Mikrokokkus mit Sicherheit bestimmen.

Anacker berichtet über einen Fall, wo die Verfütterung von Erdnußkuchen Kolikanfälle mit Diarrhöen zur Folge hatte. Diese Erdnußkuchen sollen neben Pilzen Ricinus- und Krotonöl enthalten haben. Außer mit Ricinus hat man Verfälschungen mit Reismehl und Sägemehl konstatiert.

Nach Holdefleiß erkennt man die guten Erdnußkuchen daran, daß sie sich, grob zerkleinert, leicht mit Wasser verrühren lassen und in einem hohen Glase mit Jodlösung versetzt, eine schöne Blaufärbung zeigen; verdorbene Erdnüsse dagegen mit zersetztem Stärkemehl der Flüssigkeit eine schmutziggrüne Farbe und eine andauernde Trübung verleihen.

Erdnußrückstände verraten sich leicht durch die Epidermiszellen der Schale (1a Fig. 68), welche den Samen lose umgiebt und infolge ihrer zarten und spröden Beschaffenheit auch in den Rückständen geschälter Nüsse in großer Menge vorkommt. Es sind mit der Spitze nach dem Sameninnern gerichtete Pyramidenzellen, deren in der Tangentialansicht sichtbare Basis meist 6seitige Polygone bildet. Dieselben sind eigentümlich kammartig porös verdickt und führen zwischen den Lücken einen rotbraunen Farbstoff. Beim Macerieren löst sich die Epidermis leicht von dem darunter liegenden, von zahlreichen Spiralen durchzogenen, gelben Schwammparenchym (2) ab. Den Abschluß der Schale nach innen bildet ein farbloses, hyalines Häutchen (3). Das Parenchym der Keimlappen zeichnet sich durch seinen Gehalt an runden, der Cerealienstärke ähnlichen Stärkekörnern aus, die natürlich mit Jodlösung Blaufärbung erzeugen.

Rückstände von Baumwollsamen, Gossypium herbaceum L. $^{200}/_{1}$.

Das Baumwollesaatmehl wird meistens aus den amerikanischen Preßkuchen (von enthülsten Baumwollsamen) durch Zerkleinern und Sieben gewonnen; hierdurch werden ziemlich sämtliche Schalenreste und die Baumwolle entfernt, welche den Preßkuchen noch anhaften. Immerhin gelangen viele Bruchstücke der Samenschale mit in das Mehl, welche mikroskopisch leicht erkannt werden können.

Nur der ägyptische Baumwollsamen, welcher sich leicht von der locker anhaftenden Baumwolle befreien läßt, wird vereinzelt in Deutschland nicht entschält, sondern mit der Schale gepreßt.

Das Baumwollsaatmehl ist wegen seines hohen Protein- und Fettgehaltes leicht dem Verderben ausgesetzt und werden demselben nicht selten nachteilige und tödliche Wirkungen zugeschrieben; diese machen sich besonders bei trächtigen Kühen, bei welchen nach dessen Verfütterung Verkalben auftritt, und bei Jungvieh geltend.

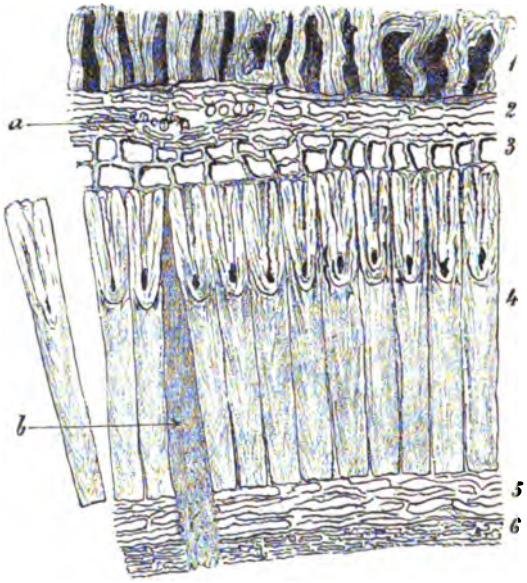
Digitized by Google

Es ist aber noch nicht ausgemacht, ob der Baumwollsamen je nach Art der Gewinnung oder Verarbeitung einen den Lupinenalkaloïden ähnlichen, spezifisch giftigen Stoff enthält, oder ob sich bei fehlerhafter Aufbewahrung der Samen bzw. der Preßrückstände unter dem Einfluß von Mikroorganismen spezifisch giftige Stoffe bilden, welche diese Wirkung äußern.

Jedenfalls müssen die Preßrückstände mit einer gewissen Vorsicht verfüttert werden; man soll sie nicht an trächtiges Vieh, ferner nur in anfänglich mäßigen, allmählich steigernden Gaben und trocken verfüttern.

Die Prüfung des Baumwollsaatmehles auf Mikroorganismen, Schimmel 2c. geschieht wie sonst nach S. 239.

Die anatomische Struktur des Samens erhellt aus folgenden Zeichnungen.



Querschnitt.

1 Basis der Baumwollhaare. 2 Gefäßbündelschicht. 3 Cubische Zellen. 4 Pallisadenzellen. 4 a (Fig. 71) Pallisadenzellen von der Samenperipherie aus. 4 b (Fig. 71) Pallisadenzellen vom Samencentrum aus gesehen. 5 Testaschicht. 6 Braune Eiweißschicht. a Gefäßbündelstrang mit Spiralgefäßen. b Harzdrüse. c (Fig. 71) Athemhöhle. d (Fig. 71) Baumwollhaare.

Fig. 70.

Auch in den Futtermitteln aus geschälten Baumwollsamen befinden sich zahlreiche Schalenreste, deren Haarschicht und Pallisadenzellen unter dem Mikroskop sofort in die Augen fallen. Die gelblichen, gegen Macerationsflüssigkeiten äußerst resistenten keulenförmigen Haarzellen (1 und d Fig. 71) sind deutlich geschichtet, mit dunkelbraunem Inhalt gefüllt und erscheinen, durch Macerationsmittel aufgehellt, in der Tangentialansicht polygonal, zuweilen im Kreise um einen gemeinsamen Mittelpunkt, die Athemhöhle, gruppiert. Mit ihnen innig verwachsen findet man die schwarzbraune Gefäßbündelschicht (2) und darunter die farblosen bzw. gelblichen Kuben-

Digitized by Google

zellen (3). Die säulenförmigen Palliſaden liegen nach der Maceration bündelweiſe neben einander und zeichnen ſich durch ſtarken Glanz, ſtarke Verdickung des dünneren Endes und die gelben Punkte in $^2/_3$ ihrer Höhe, wo ein ſpaltenförmiges Lumen ſichtbar wird, aus. Auch im Gewebe der

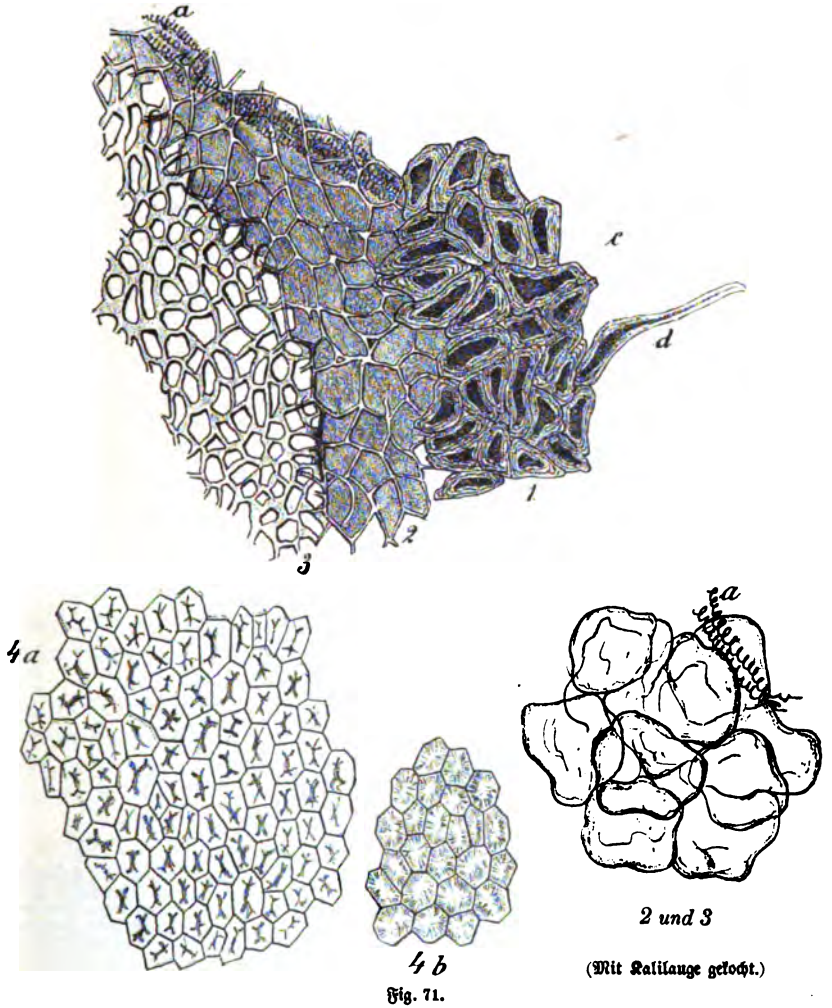


Fig. 71.

Tangentialanſichten zu den entſprechenden Nummern des Querſchnittes.

Cotyledonen befinden ſich charakteriſtiſche Beſtandteile. Zwiſchen den polygonalen, an der Innenfläche der Keimlappen geſtreckten Parenchymzellen liegen dunkle, ſchon mit der Lupe erkennbare Harzdrüſen, die ſich in conc. Schwefelſäure mit blutroter Farbe auflöſen.

Digitized by Google

Rückstände von Sesamsamen, Sesamum indicum. 200/1.

Die in Deutschland gangbaren Sesamkuchen werden durchweg aus dem weißen Sesamsamen, Sesamum indicum, gewonnen, die braunvioletten bis schwärzlichen Sesamsamen, Sesamum orientale, finden nur vereinzelte Verwendung; die Preßkuchen der letzteren gelten nicht so nahrhaft und sind nicht so gesucht als die der ersteren Samen.

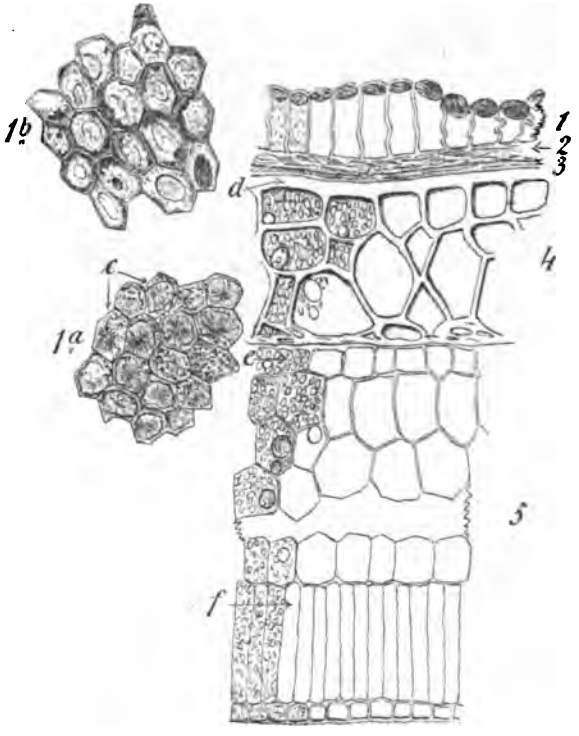


Fig. 72.

Tangentialansichten.

1 a Tangentialansicht der Epidermiszellen des weißen, 1 b des schwarzen Sesam, bei c Proteinkörner und Drüsen mit Calciumoxalat führend.

Querschnitt.

1 Mit braunem bezw. schwarzem Farbstoff gefüllte Epidermiszellen. 2 u. 3 darunter liegendes farbloses Parenchym. 4 mit Proteinkörnern und Fett angefülltes, dickwandiges Parenchym des Endosperms, bei d gequollen. 5 Zartwandiges Parenchym der Keimlappen, bei e cubische, bei f prismatische Zellen führend.

Die Sesamkuchen werden mitunter mit Mohnkuchen verfälscht, indem man die beiden Samen gemischt preßt, um so einerseits dem als Speiseöl geschätzten Mohnöl das minderwertige Sesamöl, andererseits den gesuchteren Sesamkuchen die weniger beliebten Mohnkuchen beizumischen. Auch Raps- und Ricinuskuchen sind vereinzelt in den Sesamkuchen gefunden worden.

Sehr häufig indes finden sich in den Sesamkuchen zahlreiche Schimmelsporen, Bacillen und Stäbchenbakterien.

In den Samenschalen ist viel oxalsaures Calcium abgelagert, welchem

Digitized by Google

letzteren unter Umständen ungünstige Eigenschaften für die Fütterung zugeschrieben werden.

Keimlappen und Endosperm des Sesam bestehen aus einem wenig charakteristischen Parenchym farbloser, teils zusammengepreßter, teils kubischer, teils prismatischer Zellen. In Samenrückständen läßt sich daher nur die Epidermis zur Diagnose verwerten. Dieselbe charakterisiert sich in der Tangentialansicht durch die kugelförmigen, aus Körnchen oder concentrisch strahlig geordneten Säulen von oxalsaurem Calcium bestehenden Einlagerungen der 5—6 seitigen Zellen, deren zart poröse Membrane bei dem schwarzen Sesam von einem schwarzbraunen Inhalt umkleidet sind. Die Einlagerungen treten erst nach der Behandlung mit sehr verdünnter Natronlauge deutlich hervor; sie müssen auf Zusatz von verdünnter Salzsäure, aber nicht von concentrierter Essigsäure verschwinden.

Rückstände von Palmkernen, Elaeis guineensis. $^{200}/_{1}$.

Die Palmkernkuchen werden aus den Kernen der Steinfrucht der afrikanischen Ölpalme, Elaeis guineensis und der schwarzsamigen Ölpalme, El. melanococca, gewonnen; die den Samenkern umhüllende Steinschale B (Fig. 73 S. 302) macht ungefähr $^4/_5$ vom Gesamtgewicht der Frucht aus; sie ist sehr holzfaserreich (ca. 70%) und proteïnarm (3%); eine Vermischung der Preßrückstände des Kernes mit der Steinschale wird sich daher schon durch eine Bestimmung der Holzfaser zu erkennen geben, welche bei reinem Palmkernkuchen bzw. -Mehl nur 18—23% beträgt.

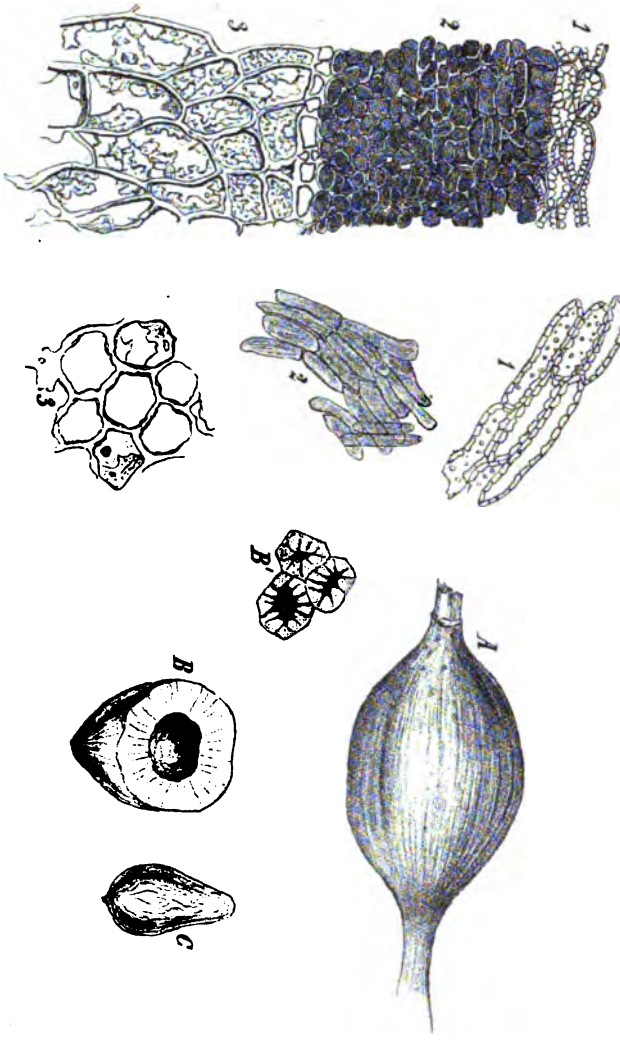
Dasselbe wird der Fall sein bei einer Vermischung mit den Abfällen der Steinnußfabrikation (der Steinschale der Frucht von Phytelephas macrocarpa, auch vegetabilisches Elfenbein genannt); auch diese Steinschale enthält wenig Fett (1—2%), wenig Proteïn (4—5%) und viel Holzfaser (70—75%), wenngleich manche Analysen an letzterer viel weniger ergaben.

Die Palmkerne werden teils durch Pressen, teils durch chemische Extraktionsmittel entfettet; erstere enthalten 7—11% Fett, letztere nur 2—4%; das Fett der letzteren Rückstände soll leichter ranzig werden als das der Preßrückstände.

Die Palmkerne haben umstehende anatomische Struktur. Fig. 73.

In allen Palmkernfuttermitteln trifft man die äußerst widerstandsfähigen, porös verdickten, dunkelbraunen Steinzellen B' der den Kern umhüllenden Steinschale an; sie bewirken im Verein mit den farblosen, mit dunkelbraunem Inhalt gefüllten Zellen (2) des Samens die Färbung der dunkeln Partikel, die man mit bloßem Auge in allen Palmkernmehlen findet. Ihr Vorkommen in Gesellschaft mit den braungelben, getüpfelten, tangential gestreckten Zellen (1) läßt auf die Gegenwart von Rückständen der Palmkerne oder Kokosnüsse schließen. Genauere Entscheidung hierüber bringt die Struktur des Endosperms. Das Gewebe desselben besteht aus knotig verdickten, 5 Mikromm. dicken prismatischen, unter der Samenschale isodiametrischen Parenchymzellen, in denen man bei starker Vergrößerung deutliche Tüpfel beobachten kann; sie schließen viel Proteïn und Fett ein, Fettkrystalle sind nur mit Schwierigkeit aufzufinden.

Digitized by Google



Rückstände der Kokosnuß, Cocos nucifera. $^{300}/_{1}$.

Die in allen Küstengebieten der Tropen, auf den Inseln des stillen Oceans 2c. kultivierte Kokospalme liefert die Kokosfaser, das zu Speisezwecken und neuerdings zur Kunstbutter-Fabrikation verwendete Kokosfett und die Rückstände der Fettgewinnung, auch Koprakuchen genannt, welche letztere besonders als Milchviehfutter geschätzt werden. Verfälschungen dieser Rückstände sind wegen der leichten Erkennung bis jetzt kaum beobachtet; jedoch wird das Fett derselben leicht ranzig.

Digitized by Google

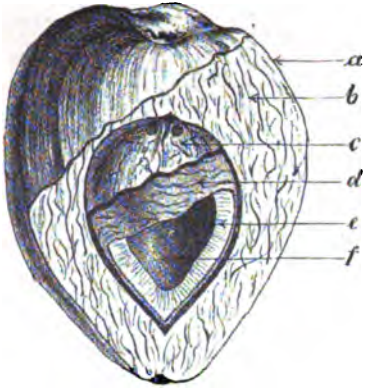


Fig. 74.

a Aeußere **Fruchthaut.** b Fruchtfleisch-Faserschicht. c Innere Fruchtschale-Steinkern. d Samen. e Endosperm des Samens. f Höhlung (in der frischen Frucht mit Cocosmilch).

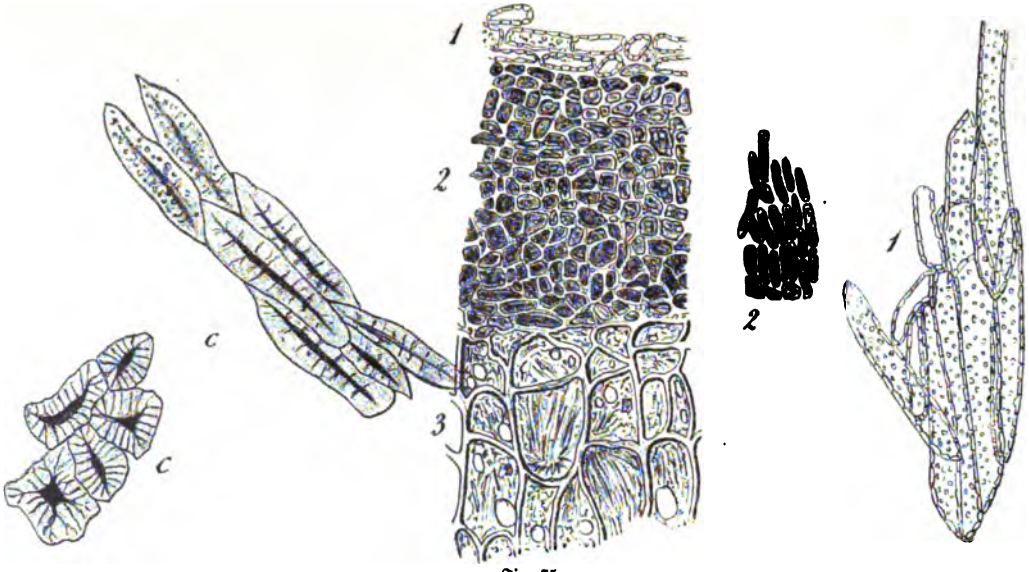


Fig. 75.

Tangentialansichten. Querschnitt. Tangentialansicht der Samenschale.

1 und 2 Schichten der Samenschale. 3 Endosperm. c Steinzellen.

Digitized by Google

Die Zellstruktur der Kokosnuß (Fig. 75) korrespondiert mit derjenigen der Palmkerne (Fig. 73). Die Endospermzellen besitzen nur 3 Mikromm. dicke Zellwände und enthalten zwischen zahlreichen Proteïnkörpern Bündel von Fettsäurekrystallen.

Rückstände der Sonnenblumenkerne, Helianthus annuus L. $^{200}/_{1}$.

Die Preßrückstände der Kerne der Sonnenblume oder Sonnenrose, Helianthus annuus L., sind meistens sehr dicht und daher sehr haltbar. Sie geben mit kochendem Wasser eine schleimige ölige Masse, welche die diätetische Wirkung des Leinsamenschleimes besitzen soll; nach Dammann sollen sie mitunter Opium-ähnliche Alkaloide enthalten, welche betäubend wirken.

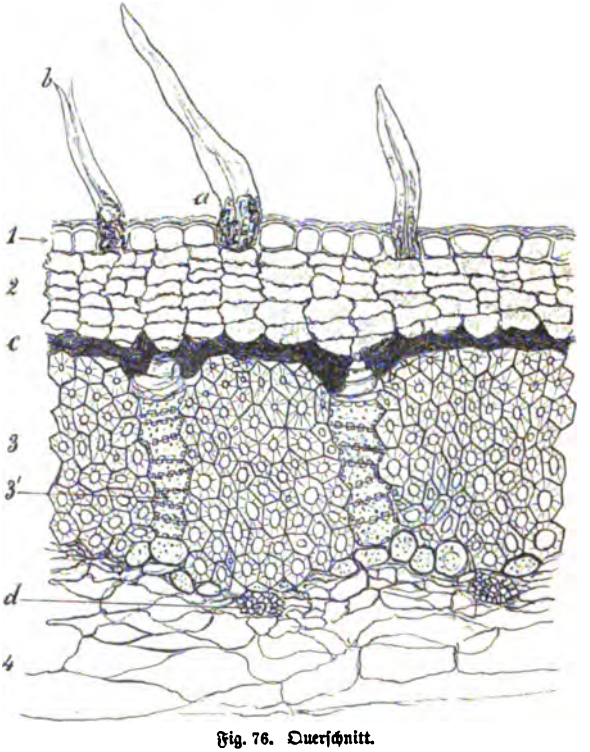


Fig. 76. Querschnitt.

1 Epidermis, a Haare derselben bei b gepaart. 2 Subepidermale Parenchymschicht. 3 Sklerenchymbündel. 3' Markstrahlenähnliches Gewebe. c Pechartiger Farbstoff. 4 Dünnwandiges Parenchym. d Gefäßbündel. Fig. 77 Nr. 5 und 6 Schichten der Samenschale, e Gefäßbündel derselben. 7 Polygonale Endospermzellen.

Die Zellstruktur ähnelt sehr derjenigen der Madia- und Nigersamen. Die Fruchtschale der Sonnenblumenkerne erkennt man an der farbigen, mit zahlreichen einzelligen, gewöhnlich zu Paaren neben einander stehenden Haaren besetzten Epidermis. Im porösen Parenchym (2) ist ein pechartiger Farbstoff, durch welchen in der Tangentialansicht die Sclerenchymbündel

Digitized by Google

schildpattähnlich hervorleuchten. Im Innenparenchym lagern Bast- und Holzzellen, sowie Spiralgefäße führende Gefäßbündel.

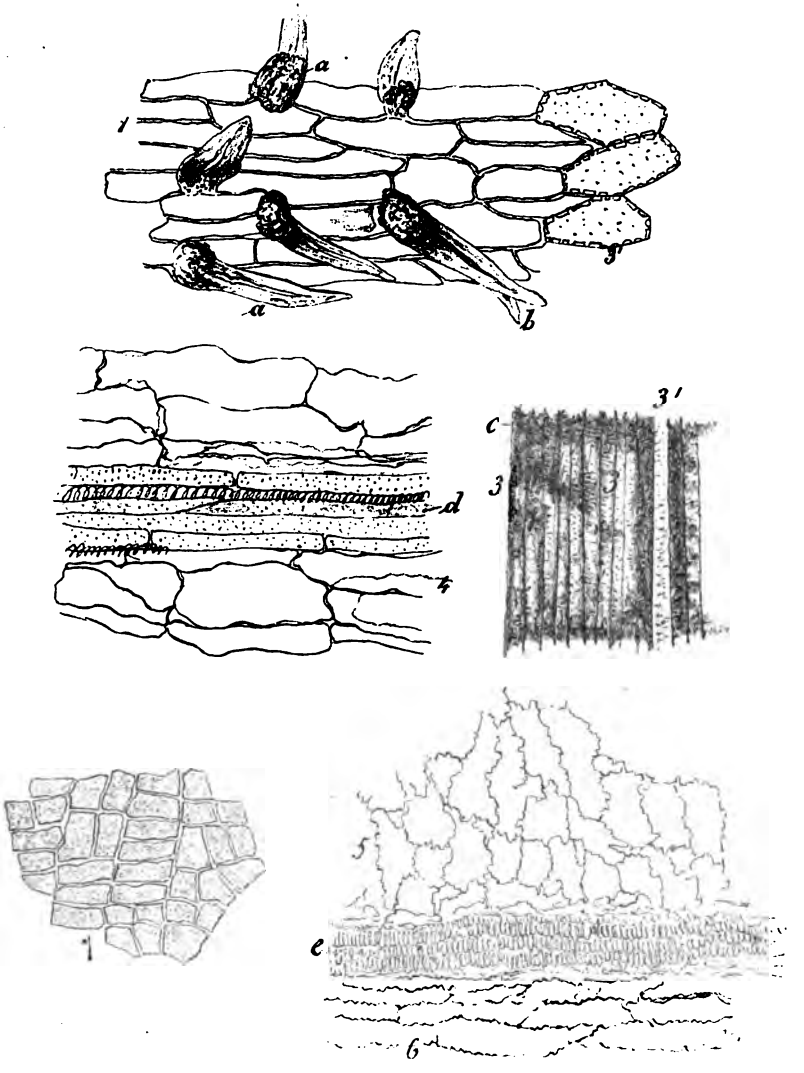


Fig. 77.
Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

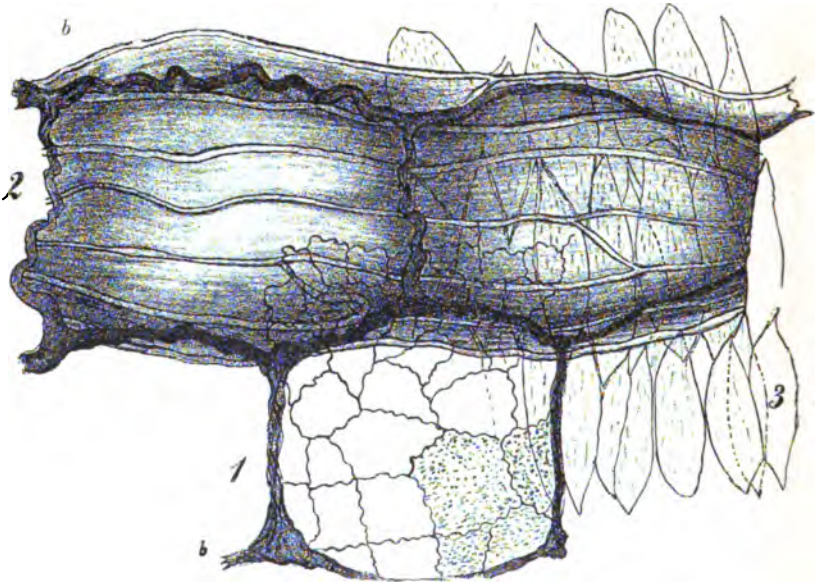
Handelt es sich um fruchtschalenfreie Rückstände, so lassen sich dieselben an dem von Spiralgefäßbündeln (e) durchsetzten Schwammparenchym (5) und (6) erkennen.

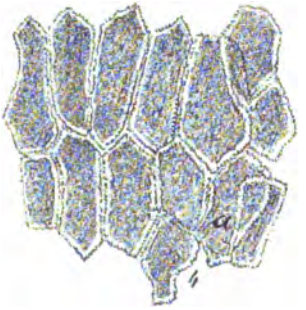
Digitized by Google

Rückstände des Mohnsamens, Papaver somniferum L. $^{300}/_{1}$.

Querschnitt.

1—4 Samenschale. 5 und 6 Parenchym von Endosperm und Embryo.
1 Epidermis. 2 Keilzellen. 3 Poröses Parenchym. 4 Farbstoffschicht. a Ueber einander geschobene Zellen der Farbstoffschicht. b Leisten.





(M) Mohnsamen vergr.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Fig. 78.

Digitized by Google

Da der Mohnsamen in mehreren Varietäten von verschiedenen Farbenschattierungen (weiß, schwarz, grau, blau oder gelb 2c.) angebaut wird, so kommen auch dementsprechend verschiedenartig aussehende Mohnkuchen in den Handel, vorwiegend weiße, schwärzliche und blaugraue Ölkuchen. Die weißen Sorten sind zur Zeit bei uns die gewöhnlichen. Da die Mohnkuchen, besonders die aus türkischer und indischer Saat, mehr oder weniger narkotische (einschläfernde) Wirkungen äußern, werden sie vorsichtshalber nur an Mastvieh verfüttert. Sie stehen wegen geringer Nachfrage meistens billig im Preise; es kommen daher Verfälschungen derselben kaum vor. Dagegen sind sie, besonders wenn sie weither transportiert werden, häufig stark verschimmelt.

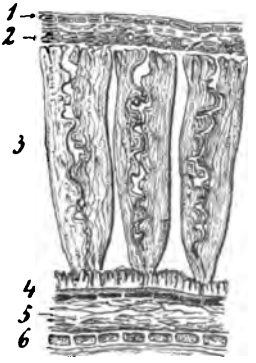
Die anatomische Struktur des Samens ist folgende:

Über tafelförmigen, mit körnigem Inhalt gefüllten Epidermiszellen treten leistenförmige Erhebungen hervor, welche sich in geschlängelten Linien zu quadratischen Figuren vereinigen und die feine Äderung des Mohnsamens bewirken (Fig. M). Eine 2te Schicht wird von lang gestreckten, farblosen oder braunen, fest in einander gekeilten Zellen gebildet. Quer zu denselben liegen poröse, in der Tangentialansicht kahnförmig gestaltete Parenchymzellen. Eine 4te Schicht wird von netzig porösen, bei den dunklen Samenvarietäten mit braunrotem Farbstoff gefüllten, polygonalen Tafelzellen gebildet, welche hier und da über einander greifen, und daselbst in der Tangentialansicht das Aussehen einer mehrreihigen Schicht besitzen.

Die polyedrischen Zellen des Samenkerns sind mit Fett und Proteïnkörnern gefüllt.

Rückstände der Hanfsamen, Cannabis sativa L. $^{200}/_{1}$.

Die Hanfsamen pflegen vor dem Pressen mehr oder weniger stark geröstet zu werden, wodurch sie ein dunkeles, mitunter verkohltes Aussehen



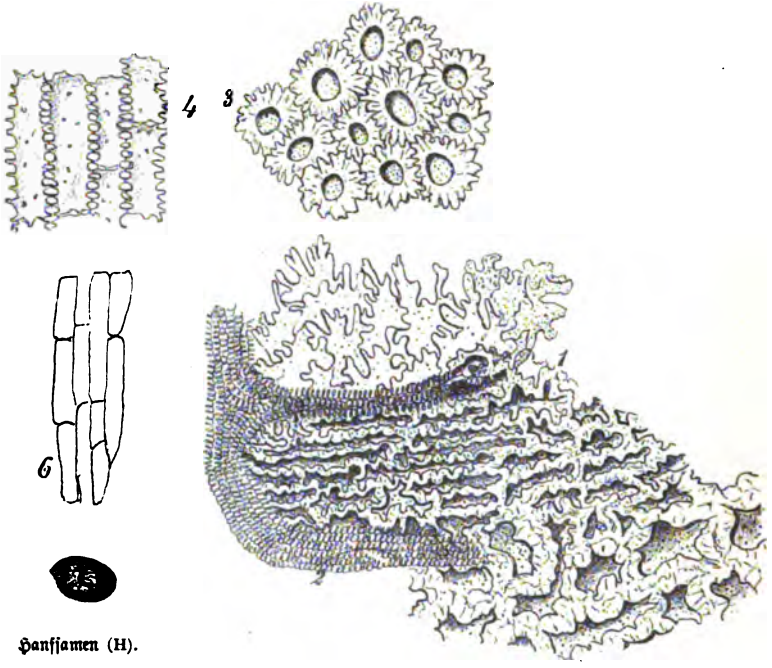
1 Epidermis
2 Gefäßbündelschicht } der Fruchtschale.
3 Palisaden
4, 5 und 6 darunter liegende Schichten der Samenschale und des Endosperms.

Fig. 79. Querschnitt.

annehmen. Auch sind sie leichter und mehr als andere Ölkuchen dem Verschimmeln ausgesetzt. Vielleicht verursachen sie vorwiegend wegen ihrer schimmeligen Beschaffenheit: Durchfälle, Abortus, schlechten Buttergeschmack 2c.

Digitized by Google

Die Hanfsamenrückstände besitzen in den Zellschichten 1, 2, 3 und 4 charakteristische Merkmale. Die Oberhaut besteht aus gebuchtet sternförmigen, mehr oder weniger stark verdickten, farblosen, hornartig erhärteten Zellen, die von zahlreichen, feinen Poren durchsetzt sind und mit ihren Ausbuchtungen polypenartig in einander greifen. Auf ihrer Unterseite liegen in einem chlorophyllhaltigen Parenchym zahlreiche Spiralgefäßbündel, welche die feine, mit bloßem Auge bemerkbare Äderung der Schale



Hanfsamen (H).

Fig. 80.
Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

bewirken (Fig. H). Die Palisaden (3) sind im Querschnitt knotig verdickt, zeigen deutliche Schichtung und erscheinen in der Oberflächenansicht nach genügender Maceration sternförmig mit kreisrundem Lumen, ihre zahnförmigen Ausbuchtungen greifen kammradartig in einander. Ganz ähnliche Zellen besitzen gewisse Knötericharten und andere Samen, man muß deshalb zur Diagnose auch die chlorophyllhaltigen, porösen Zellen (4) der Samenschale zu Rate ziehen, welche in der Tangentialansicht reihenweise neben einander liegen und zahnförmig begrenzt sind.

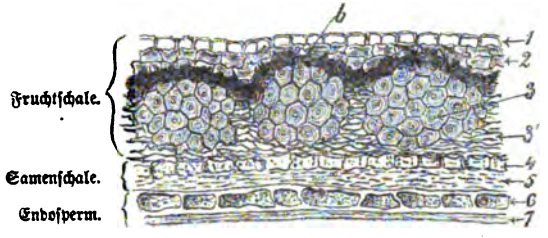
Rückstände der Nigersamen, Guizotia oleifera L. $^{200}/_{1}$.

Die Preßrückstände des Niger- oder Ramtillasamens gleichen äußerlich alten Raps- oder Rübsenkuchen, mit denen sie auch gleiche chem. Zusammensetzung besitzen. Zur Unterscheidung können jedoch die lamellenartigen violett-

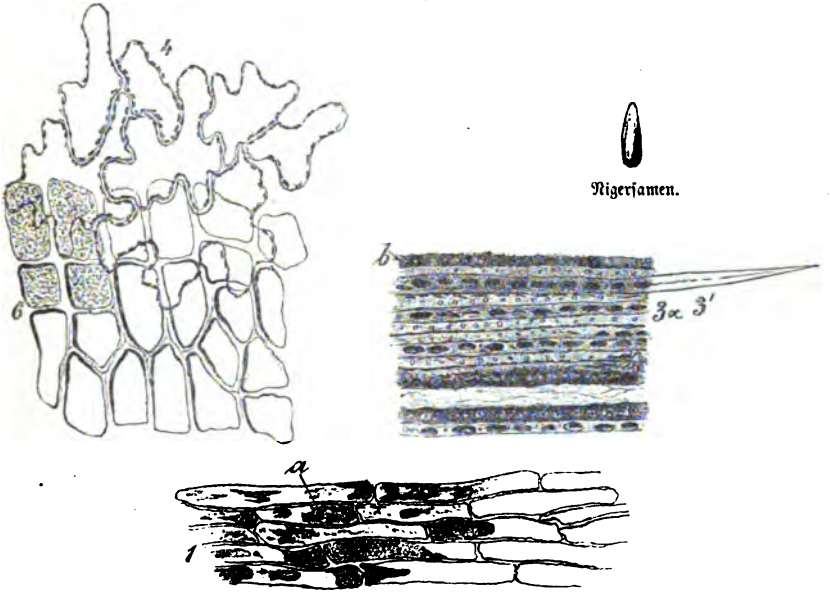
Digitized by Google

schwarzen Teile der Samenschale dienen, welche auch in den Preßkuchen auffallen. Die Nigerkuchen werden bei uns bis jetzt nur vereinzelt zur Verfütterung verwendet.

Die Zellschichten des Nigersamens besitzen unter den gebräuchlichen Sämereien nur Ähnlichkeit mit denen der Madie- und Sonnenblumensamen. Dem Nigersamen eigentümlich sind die haarlosen, tangential in



Querschnitt.
1—4 Fruchtschale 4 und 5 Samenschale. 6 und 7 Endospermschichten.
a Violettroter, b schwarzbrauner Farbstoff.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 81.

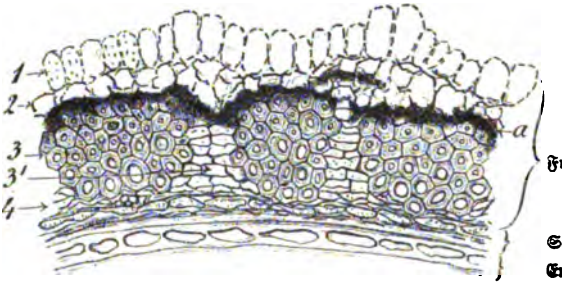
der Längsrichtung desselben gestreckten, mit violettrotem oder rötlich gelbem Farbstoff gefüllten Epidermiszellen, welche sich scharf von den gleichnamigen porösen Zellen der Madiefruchtschale unterscheiden. Die Sklerenchymbündel der 3ten Schicht setzen sich aus äußerst englumigen Zellen zusammen und geben der Fruchtschale unter dem Farbstoff der darüber liegenden Parenchymzellen in der Tangentialansicht ein schildpattähnliches Aussehen. In fruchtschalenfreien Rückständen lassen sich die Nigersamen durch die rosen-

Digitized by Google

kranzförmig verdickten Zellen (4) der Samenschale identificieren, welche in der Tangentialansicht ein gebuchtet sternförmiges Aussehen besitzen und in der Regel im Verein mit den meist 4 seitigen tafelförmigen Plasmazellen (6) des Endosperms zu sehen sind.

Rückstände der Ölmadie, Madia sativa L. $^{200}/_{1}$.

Die Preßrückstände der in Chile und Californien einheimischen Ölmadie, die Madiekuchen, kommen bei uns nur ganz vereinzelt im Handel vor. Die Pflanze, welche versuchsweise auch in Deutschland kultiviert worden ist, hat eine drüsig klebrige Beschaffenheit, riecht unangenehm und gilt im grünen Zustande als giftig.



Querschnitt.
1 Epidermis. 2 Parenchym. 3 Sklerenchym. 3' markstrahlenähnlich verlaufendes poröses Parenchym. 4 Zellen der Samenschale. a Farbstoff.

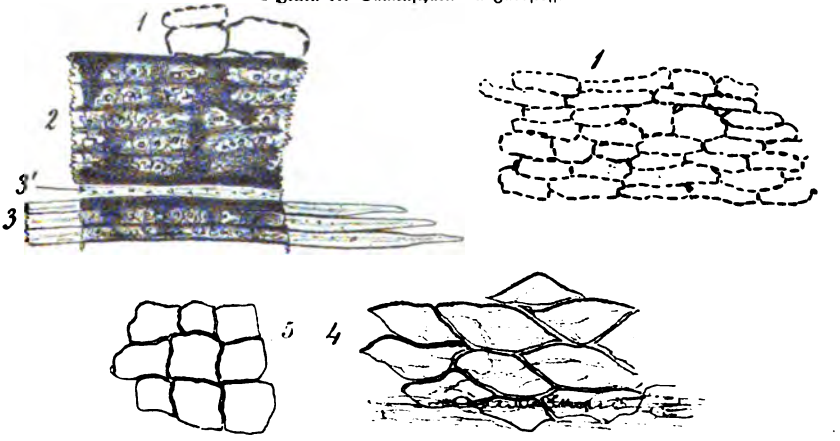


Fig. 82. Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Unter charakteristischen, leeren, rosenkranzförmig verdickten Epidermiszellen liegen mehrere Reihen ähnlicher Parenchymzellen, von welchen die unteren einen dunklen Farbstoff enthalten. Durch denselben leuchten in Tangentialansichten bei macerierten Präparaten die verdickten Zellen der Sklerenchymbündel hindurch. Das darunter liegende Parenchym ist von kleinen Gefäßbündeln durchzogen.

Digitized by Google

Ein mehrschichtiges Parenchym, im peripherischen Teil des Samens, aus Tafelzellen bestehend, bildet die Samenschale. Im Endosperm liegen radial zusammengedrückte proteïn- und fetthaltige Tafelzellen.

Leindotterkuchen aus Leindottersamen, Camelina sativa L. $^{200}/_{1}$.

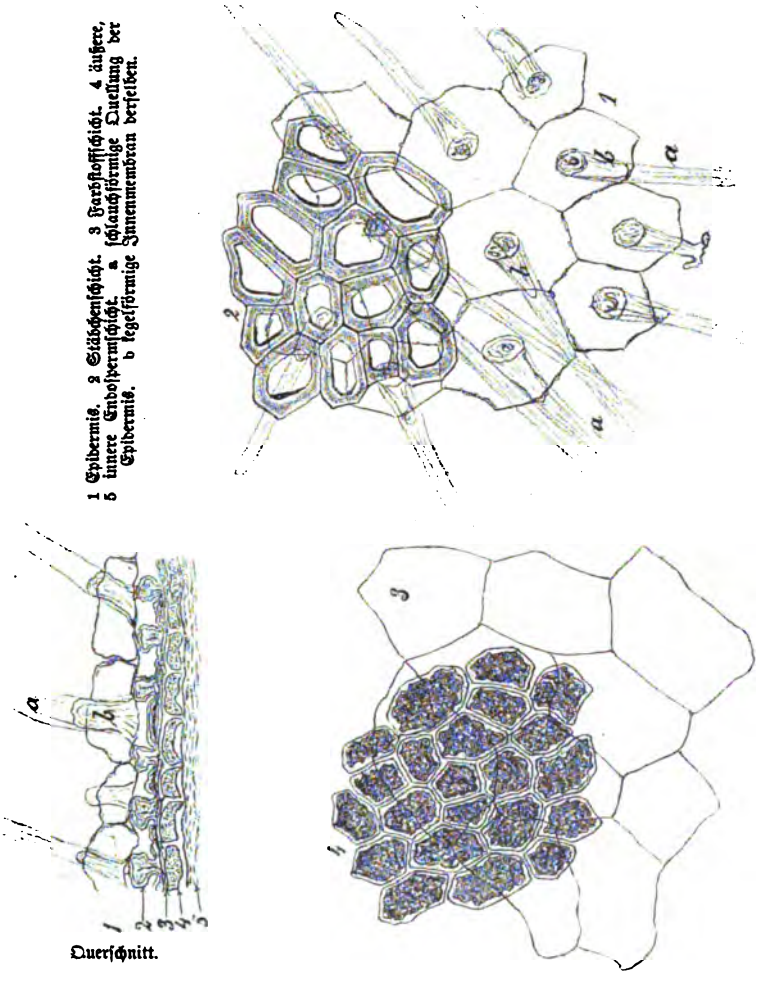


Fig. 83. Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Leindotterkuchen kommen wegen des geringen Anbaues des Leindotters nur spärlich im Handel vor; man sagt ihnen nach, daß sie Abortus bewirken, der Milch und Butter einen Beigeschmack verleihen und von den Tieren ungern gefressen werden. Es kann sein, daß sie diese Eigenschaften einer Beimengung von gewissen Unkrautsamen verdanken.

Digitized by Google

Leindotter wird wegen seiner schleimgebenden Epidermiszellen auch zur Verfälschung des Leinsamens verwendet, von dem er mikroskopisch jedoch sehr leicht durch die langen, schlauchförmigen Aufquellungen der das Lumen dieser Zellen umgebenden Membranen zu unterscheiden ist. Ferner sind charakteristisch die niedrigen braunen, in der Tangentialansicht rähmchenartigen Zellen der sogen. Stäbchenschicht (2), welche häufig in der Mitte kugelige Schwellungen zeigen. Die Plasmazellen (4) sind farblos, mit Fett und Proteïnkörnern gefüllt.

Kressensamen unterscheidet sich vom Leindotter durch die verkehrt stiefelförmigen Ausstülpungen der in Wasser aufquellenden Epidermis, im Innern der Ausstülpung fehlt die scharf begrenzte, kegelförmige Membran.

Rückstände der Candlenuß, Aleurites triloba Forst. $^{200}/_{1}$.

(Siehe Fig. 84 nebenstehend.)

Die Rückstände der Candlenuß oder Bankulnuß, der fleischigen Kapselfrucht von Aleurites triloba, welche kalt (zu Speiseöl) und warm (zu Brennöl ꝛc.) gepreßt wird, kommen bei uns nur vereinzelt im Handel vor. Da das Öl purgierende Wirkungen besitzt, so ist von den Preßrückständen vielleicht das Gleiche anzunehmen.

Candlenußrückstände werden aus geschälten Nüssen hergestellt, jedoch dürften darin wie in den Palmkern- und Kokosnußkuchen auch Reste der den Kern umgebenden Steinschale vorkommen. Dieselbe ist etwa 3—4 mal dicker als die darunter liegenden Schichten und besteht aus steinharten, schmalen, radialgestellten Palliſaden mit leistenförmigen Verdickungen. In dem Parenchym der Samenschale heben sich die großen, netzförmig durchbohrten Kugelzellen mit Drüsen von Calciumoxalat hervor. Zwischen ihnen und den polyedrischen mit Proteïnkörnern, Fett und Kryſtalloiden gefüllten Zellen (4) liegt ein zusammengepreßtes, Gefäßbündel führendes Parenchym.

Rückstände des Olivenkerns, Olea europaea L.

Die pflaumartige Frucht des Ölbaumes, Olea europaea, enthält in ihrem Fruchtfleische das Öl, welches als Speiseöl die weitgehendste Verwendung findet.

Die Preßrückstände der Olivenkerne, welche nicht selten den Gewürzpulvern, namentlich dem Pfeffer, zum Zweck der Verfälschung beigemengt werden, kommen auch wohl als Futtermittel entweder als solches oder im Gemisch mit andern in den Handel.

Die äußere Umhüllung der Olivenkerne besteht aus einer Steinschale mit restierenden Teilen des Fruchtfleisches, welches mit der Steinschale verwachsen sich nicht glatt von dieser ablösen läßt. Im Innern ist die Steinschale bekleidet mit einer Membran aus zarthäutigen Zellen, welche im Wasser farblos und undeutlich geschichtet, in Alkalien und Säuren gelb gefärbt erscheinen.

Da die Steinschale stets in größerer oder geringerer Menge in den Preßrückständen vorhanden ist und ihre Zellen am wenigsten die Gestalt verändern, bilden dieselben ein wertvolles Kennzeichen beim Nachweis der Olivenkerne.

Digitized by Google

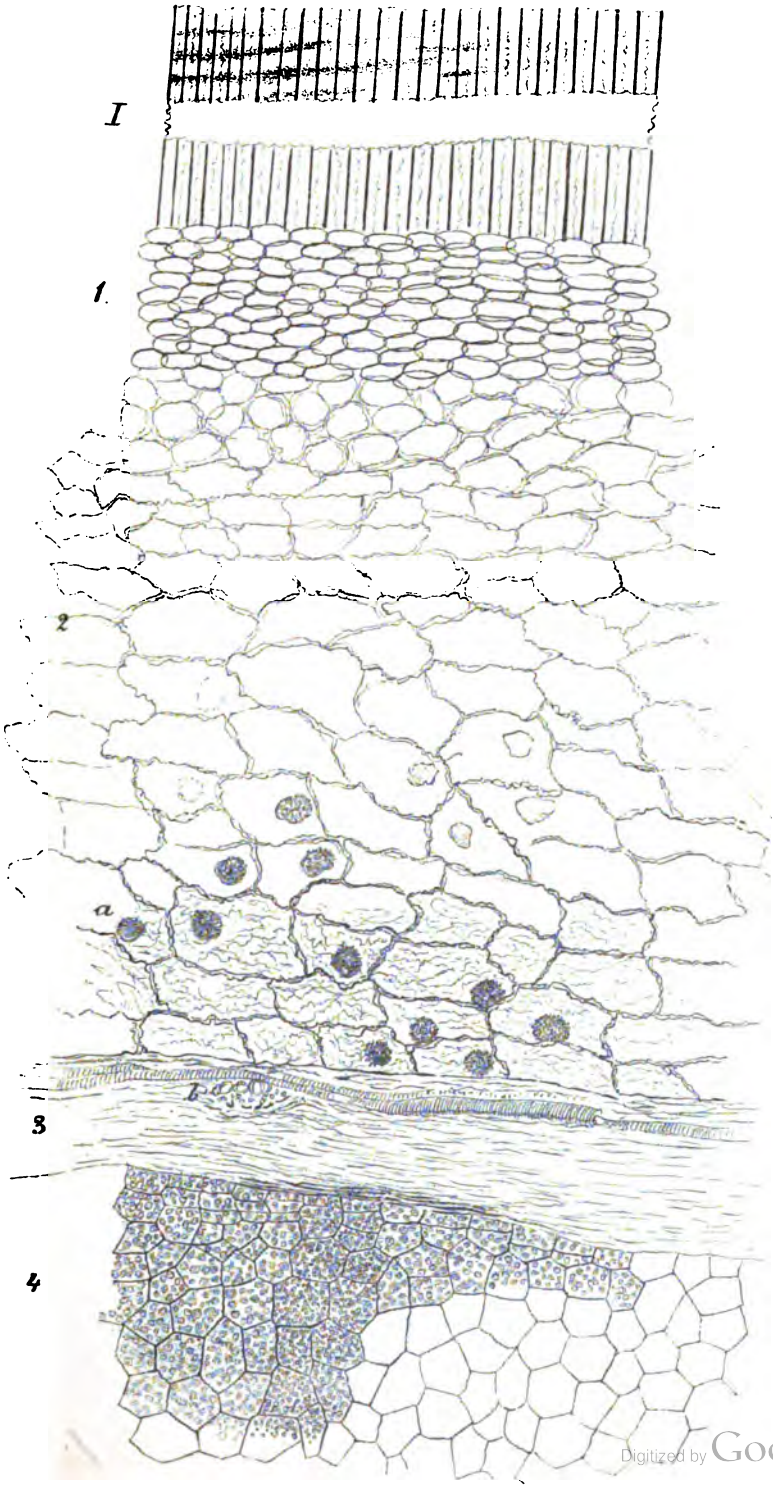


Fig. 84. Querschnitt der Candlenuß in Kalihydrat.

I leistenförmig verdickte Zellen. 1 zusammengedrücktes Parenchym. 2 netzförmig verdickte Kugelzellen. 3 Gefäßbündelschicht. 4 Endosperm.

Digitized by Google

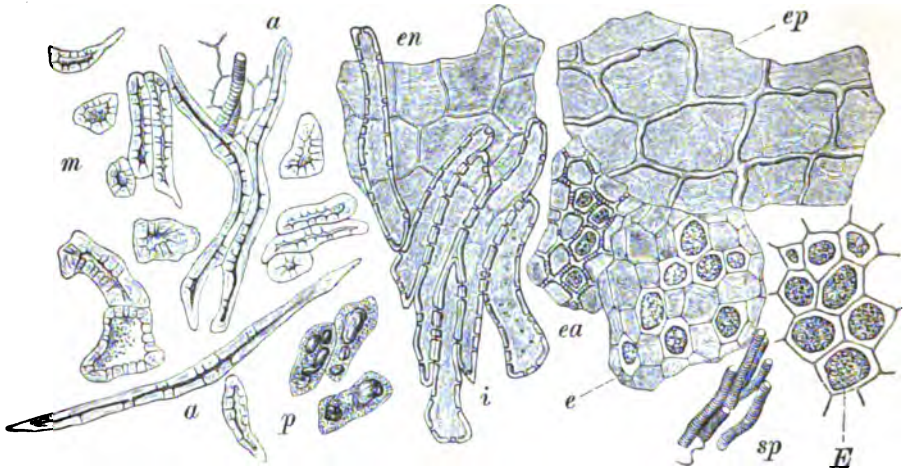


Fig. 85. Gewebselemente des Olivenkerns. Vergr. 160.
m Steinzellen aus der mittleren Schicht der Steinschale. a Faserzellen, welche die Gefäßbündel begleiten. i innere Steinzellen, darunter das Endothel en. p Zellen aus dem Fruchtfleisch. ep Oberhaut der Samenschale mit durchschimmerndem, braunem Parenchym. ea Außenschicht des Endosperm. E Gewebe der Keimblätter. e Embryonalgewebe. sp Spiroiden aus der Samenhaut.

Die Hauptmasse der Steinschale besteht aus kurzen, mannigfach gestalteten von zahlreichen Porenkanälen durchzogenen Steinzellen.

An der Innenseite sind die Zellen gestreckt, flach und wenig verdickt.

Ricinussamen, Ricinus communis L.

Die Samen des Ricinus finden wegen ihrer purgierenden und die Verdauungswerkzeuge irritierenden Wirkung als Futtermittel keine Verwendung.

Dieselben bestehen aus 24% Schale und 76% Kern; letzterer enthält 45—60% fettes Öl, Ricinin und einen glycosidähnlichen Körper, welcher ähnlich dem Amygdalin in Berührung mit Wasser die Entstehung eines widrig riechenden, giftigen Körpers von noch unbestimmter Natur veranlaßt.

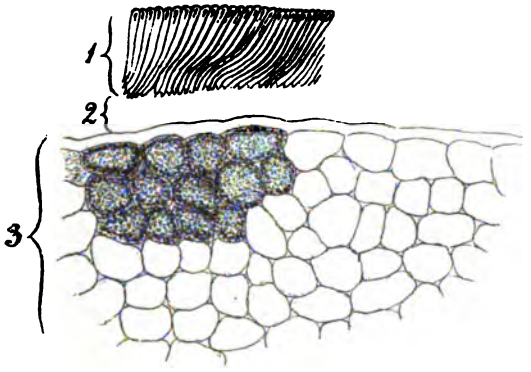
Die durch Pressen bis auf 10% vom Öl befreiten Samen enthalten noch diejenigen Stoffe, welche die drastisch giftige Wirkung des Samens bedingen; denn man beobachtete, daß nach dem Verfüttern von ricinushaltigen Kraftfuttermitteln an Kühe sämtliche Individuen unter den Erscheinungen der Appetitlosigkeit, Versagen der Milch, Diarrhoe, vollständiger Apathie, gestörtem Bewußtsein und Krämpfen erkrankten.

Die Verfütterung von Ricinuspreßkuchen führt nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen zu den schlimmsten Folgen und sollte verboten werden. Neuerdings werden dieselben im gepreßten Zustande als Ölkuchen vorwiegend aus Südrußland angeboten und steht zu erwarten, daß sie entweder als solche oder mit anderen Ölkuchen vermischt, Verwendung finden.

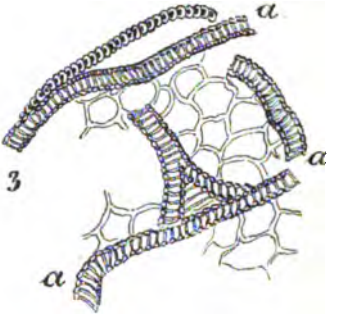
Die Preßkuchen von ungeschältem Ricinussamen sehen dunkelschwarz wie Nigerkuchen aus.

Digitized by Google

Das Zellgewebe der Ricinussamen zeichnet sich durch die radialgestellten Palliſaden der Schale aus (vergl. Querſchnitt 1), unter denen ein parenchymatiſches, von zahlreichen derben Spiralgefäßen durchſetztes Gewebe liegt.



Querſchnitt. $^1/_{150}$.
1 Samenſchale mit Palliſaden. 2 Samenhaut fehlt.
3 Samenkern-Endoſperm.



Parenchym des Samenkernes (3). $^1/_{33}$.
Nach dem Behandeln mit Aether und Alkohol. a Spiralgefäße der Samenhaut.

Iſolierte langgeſtreckte Zellen der Samenſchale (1) nach Behandeln mit Aether und Kalilauge.
bei 150 facher Vergrößerung. | bei 350 facher Vergrößerung.

Fig. 86.

Nach dem Behandeln der Preßrückſtände des Ricinus mit Salpeterſäure und Kalilauge fallen beſonders die langgeſtreckten, ſtark verdickten, im baſalen Teil ſchmalen Zellen der Samenſchale auf.

Digitized by Google

Dieselben sind verhältnismäßig lose mit einander verbunden, so daß sie in dem mikroskopischen Präparat zum Teil einzeln oder in Bündeln auftreten. Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man in den kolbig verdickten Enden ein sehr schmales Lumen und eine fein gezackte Begrenzung des oberen Teiles.

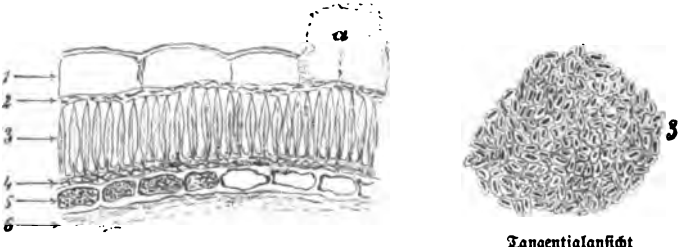
Unkrautsamen.

Von Dr. C. Böhmer[72]).

Gewisse Unkrautsämereien sind stete Begleiter der Cerealienabfälle und derjenigen Rückstände der Ölfabrikation, welche aus so kleinen Samen gewonnen werden, daß die Unkrautsamen nur mit großer Mühe daraus zu entfernen sind. Wir geben daher nachstehend aus der großen Anzahl Unkrautsamen die Merkmale einiger weniger, welchen man in den Futtermitteln am häufigsten begegnet.

Ackersenf, Sinapis arvensis L. $^{200}/_{1}$.

Die Senfsamen gehören sämtlich wegen des darin enthaltenen ätherischen Senföls zu den für landw. Nutztiere schädlichen Samen. Die vom Senföl größtenteils befreiten Preßrückstände sind nicht so schädlich, und werden die sog. Senfkuchen vereinzelt als Futtermittel angeboten. Stark Senfsamen-enthaltende Ölsamen-Rückstände sollen aber stets mit größter Vorsicht verfüttert und womöglich zur Entfernung des Senföles vorher einige Zeit mit lauwarmem Wasser erwärmt und dann gekocht werden.



Querschnitt. Tangentialansicht der Stäbchenschicht.

Fig. 88. $^{200}/_{1}$.

1—4 Samenschale. 1 Epidermis mit einer aufgequollenen Zelle a. 2 Parenchym. 3 Stäbchenschicht. 4 Farbstoffschicht. 5 äußere, 6 innere Endospermschicht.

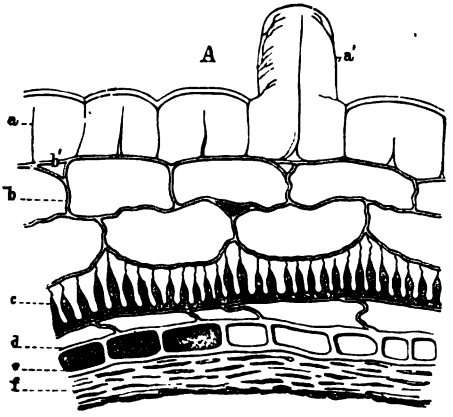
Der Ackersenf zeichnet sich vor den Brassicasamen durch die hohen, tafelförmig an einander gereihten Epidermiszellen aus. Zur Identifizierung dienen die kleinen, radial pfeilspitzenartig gestreckten Stäbchen. Ihre Höhendifferenz fällt im Verhältnis zur Länge nicht ins Auge; man bemerkt deshalb auch kein Schattennetz. Infolge der centralen Verdickung der seitlichen

[72]) Vergl. Anm. 70 S. 282. Nur die Abbildung von Spergel ist aus Benecke's Anleitung und die von Wachtelweizen aus Möller's Mikroskopie entnommen.

Digitized by Google

Zellwände sind die Lumina undurchsichtig und heben sich in der Tangentialansicht als schwarze Striche hervor, welche von den braunen Zellwänden wie von den Fäden eines kleinmaschigen Netzes umgeben werden.

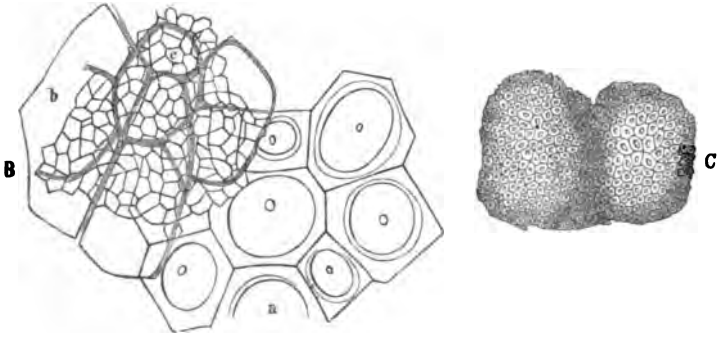
Hederichsamen, Raphanus Raphanistrum L. $^{200}/_{1}$.



A Querschnitt.

a Oberhaut mit einer gequollenen Zelle a'; b darunter liegende tafelförmige Zellen mit Intercellularräumen b'; c wellenförmig verlaufende Stäbchenschicht, deren peripherisches, äußeres Ende sehr lang und dünnwandig ist, sich daher, wie in Fig. B bei b angedeutet, von dem unteren loslöst; d darunter liegende, gelbfarbige Tafelzellen; e Endospermschicht mit darunter liegenden, zartwandigen Parenchymzellen f (mit den übrigen Brassica-Samen congruent). C die Tangentialansicht der Stäbchenschicht ist sehr deutlich netzförmig, Zellen mit sehr kleinem, in Folge seitlicher Beschattung schwarzerscheinendem Lumen, und im macerierten Futterbrei, in Folge seitlicher Verschiebung des oberen dünnwandigen Teiles, oft nur undeutlich erkennbar.

An dem kleinen Lumen dieser Zellen unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Maschenzeichnung kann der Hederichsamen noch am besten von den ähnlichen der Sinapis- und Brassica-Arten unterschieden werden.

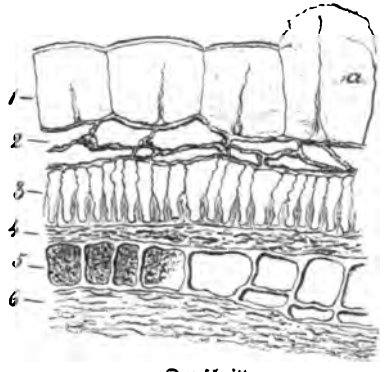


B und C Tangentialansichten zu den 3 peripherischen Schichten.
Fig. 87.

Der Hederichsamen wird in der letzten Zeit nicht selten, für sich allein gepreßt, unter dem Namen „Öl- oder Raps- oder Rübsenkuchen" in den Handel gebracht. In den echten Sorten der letzteren, ferner im Leinkuchen bzw. Leinmehl findet er sich fast stets als natürliche Beimengung. Die anatomische Struktur des Samens stimmt im allgemeinen mit derjenigen der Senfsamen überein. Diese Unkrautsamen lassen sich mikroskopisch kaum von einander und schwer von den Brassica-Arten unterscheiden. Am charakteristischsten zur Unterscheidung ist die unter (C) dargestellte Flächenansicht der Stäbchenschicht mit ihrem sehr kleinen Lumen.

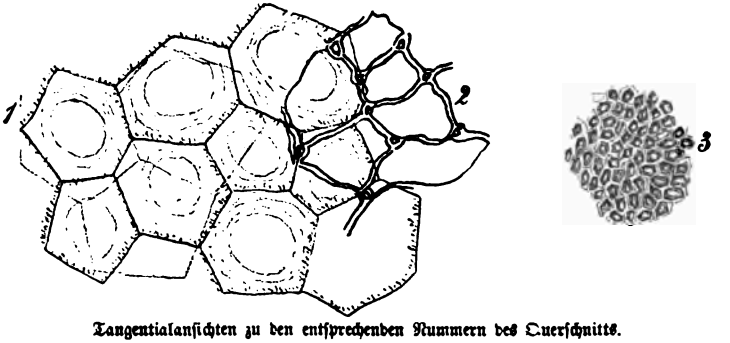
Digitized by Google

Weißer Senf, Sinapis alba L. $^{200}/_{1}$.



1 Epidermis (a gequollene Zelle.) 2 Parenchymschicht. 3 Stäbchenschicht. 4 Endodermis. 5 und 6 Endospermschichten.

Querschnitt.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnitts.

Fig. 89.

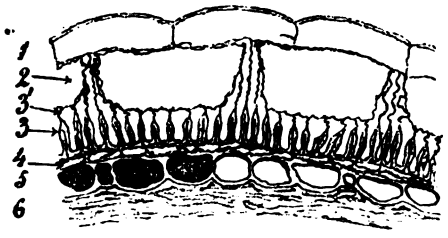
Stäbchen im Gegensatz zu denen aller anderen Brassica- und Sinapis-Arten farblos oder schwach gelblich gefärbt, nur im unteren Drittel bis zur halben Höhe verdickt, von da ab in Gestalt geschlängelter Fäden in die kollenchymatisch verdickten Zellen (2) verlaufend. Die niedergedrückten Fäden verdecken in der Tangentialansicht die Lumina der farblosen Zellen und lassen keine Maschenzeichnung erkennen. Epidermiszellen im Querschnitt quadratisch, geschichtet, in Wasser hoch aufquellend, mit spaltenförmigem Lumen, in der Tangentialansicht 5 bis 6 seitig polygonal.

Schwarzer Senf, Brassica nigra Koch (Sinapis nigra L.). $^{200}/_{1}$.

Über den braunschwarzen Stäbchenzellen bemerkt man in der Tangentialansicht eine ausgeprägte, große Maschenzeichnung, veranlaßt durch die zwischen die zartwandigen, großen Parenchymzellen (2) radial hineinragenden, fadenförmigen Verlängerungen der Stäbchen. Das Bild kann nur zu Verwechselungen des schwarzen Senfs mit russischem Senf (Sinapis juncea) oder mit Hederich (Raphanus Raphanistrum), allenfalls auch mit Rübsen

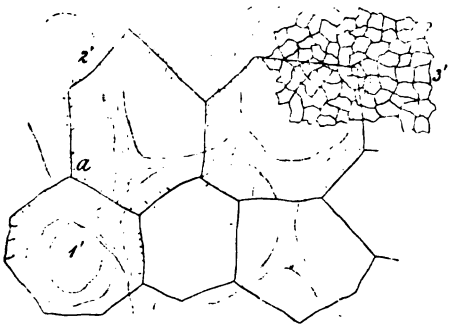
Digitized by Google

führen. Russischer Senf ist aber an der helleren Färbung der Stäbchen kenntlich. Der Unterschied der übrigen Sämereien läßt sich nur am Querschnitt feststellen. Der Hederich enthält über den Stäbchen eine 2 reihige Schicht dickwandiger Parenchymzellen, der schwarze Senf nur eine Reihe

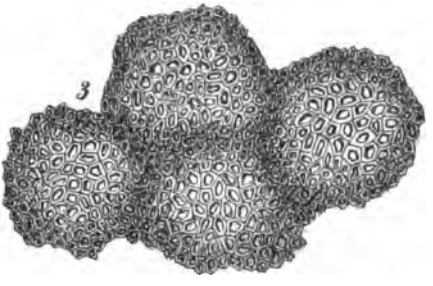


1—4 Samenschale. 1 Epidermis. 2 Parenchym. 3 Stäbchenschicht. 4 Farbstoffschicht. 5 äußere, 6 innere Endospermschicht.

Querschnitt.



Tangentialansicht zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.



Tangentialansicht der Stäbchenschicht.

Fig. 90. $^{200}/_{1}$.

dünnwandiger, nahezu kubischer Zellen, beim Rübsen fehlen unter anderem die langen, fadenförmigen Verlängerungen der Stäbchen.

Die 5 bis 6 seitigen hohen Tafelzellen der Epidermis sind wie diejenigen des weißen Senfs und Hederichs mit zarten Porenkanälen versehen.

Samen von Kornrade, Agrostemma Githago L. $^{200}/_{1}$.

Der Samen der Kornrade enthält ein vorwiegend in den Samenschalen vorkommendes, drastisch wirkendes Alkaloid, das „Agrostemmin" und ferner eine örtlich scharf wirkende giftige Substanz, das „Githagin", ein dem Saponin ähnliches Glycosid. Die Nachweisung dieses Unkrautsamens in Futtermitteln ist daher häufig von Belang.

Die Rade kommt vorwiegend in Weizen- und Roggenkleie vor, worin sie sich mitunter makroskopisch durch ihre schwarzen, nierenförmig kugeligen Schalen verrät; unter der Lupe bemerkt man auf denselben reihenweis in schneckenförmigen Windungen angeordnete Höckerchen. Dieselben bilden die schwarzbraune Epidermis der Samenschale, auf deren Oberfläche man unter dem Mikroskop zahllose Wärzchen erkennt. Auf Tangential- und Querschnitten

Digitized by Google

sind die Höcker durch ihre der gebuchteten wellenförmigen Umgrenzung parallel verlaufende Schichtung charakterisiert.

Tangentialansicht der Oberhaut (1).

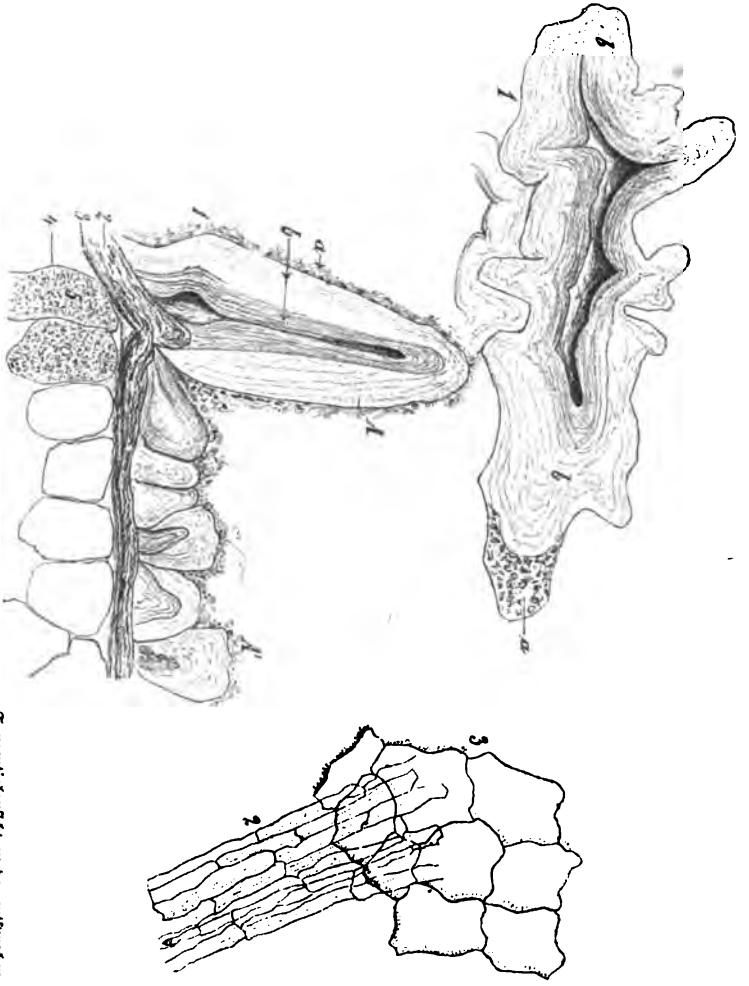


Fig. 91. Querschnitt.
1 Oberhaut. A und A' Höcker. a Buchten auf denselben. b Schichtung. 2 und 3 Parenchymschichten. 4 Stärkezellen. 5 Stärkekörner.

Tangentialansicht zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

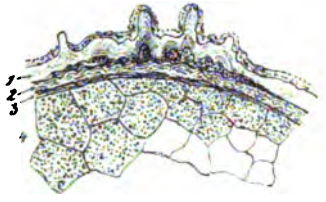
Unter mehreren Schichten eines radial zusammengepreßten Parenchyms liegen eigentümlich spindelförmige Stärkekörper, welche durch Druck in zahllose, rundlich eckige 1 Mikromm. große Stärkekörnchen zerfallen.

Samen von Vogelmiere, Stellaria media L. $^{200}/_{1}$.

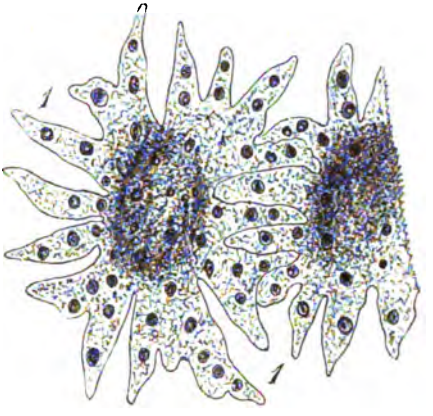
Die seesternförmigen Epidermiszellen sind typisch für eine große Anzahl Samen der Pflanzen aus der Familie der Nelkengewächse.

Die braune Epidermis der Stellaria media wird von zahlreichen,

Digitized by Google



Querschnitt.
1 Epidermis. 2 und 3 Parenchymschichten. 4 Stärkezellen.

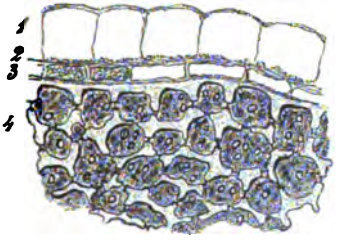


Tangentialansicht der Epidermis.

Fig. 92.

scharf umgrenzten Warzen bedeckt. Unter der Schale liegen polyedrische, mit winzig kleinen Stärkekörnchen gefüllte Zellen.

Samen von Wegerich, Plantago lanceolata L. $^{200}/_{1}$.



Querschnitt (in Kalihydrat gequollen.)
1 Epidermis. 2 Parenchymschicht. 3 Farbstoffschicht. 4 Endosperm.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

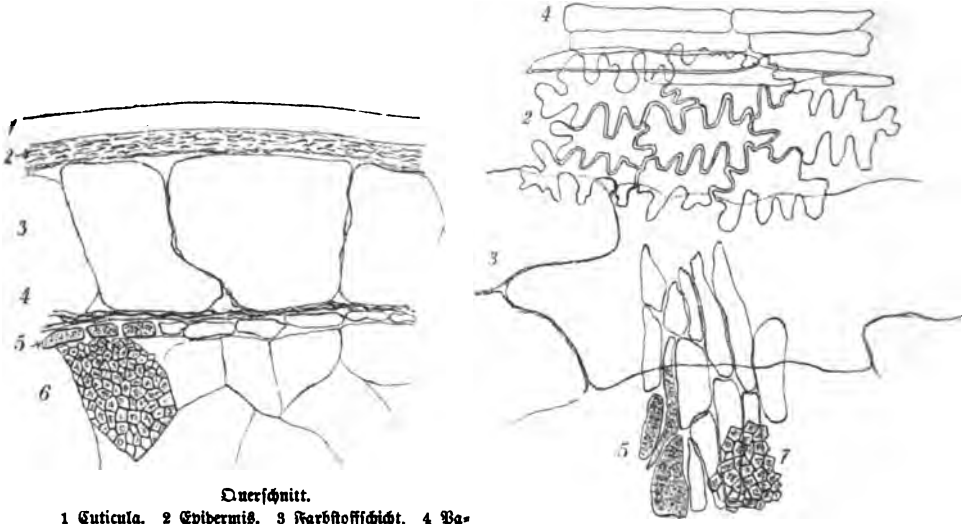
Fig. 93.

Den Wegerich findet man in den Rückständen kleiner Ölsamen (Raps-, Leinkuchen 2c.) und in der Kleie. Er ist infolge der hornigen, in Wasser aufquellenden Epidermis fast unverdaulich und zeichnet sich durch die kleinen porösen, stark verdickten und hornartig erhärteten Endospermzellen mit den darüber lagernden, einen braunen Inhalt führenden Tafelzellen aus.

Digitized by Google

Samen von gemeinem Sauerampfer, Rumex acetosa L. $^{200}/_{1}$.

Die kleinen, glänzenden, 3kantigen Samen des Sauerampfers erhalten ihre Festigkeit durch die hornartig erhärteten, in der Tangentialansicht sternförmig gebuchteten Epidermiszellen. Sie liegen unter einer glänzenden Cuticula und über großen, stark aufquellenden, mit braunrotem Farbstoff gefüllten Parenchymzellen.



Querschnitt.

1 Cuticula. 2 Epidermis. 3 Farbstoffschicht. 4 Parenchym der Samenschale. 5 Kleberzellen. 6 Stärkehaltiges Parenchym. 7 Stärkekörner.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Fig. 94.

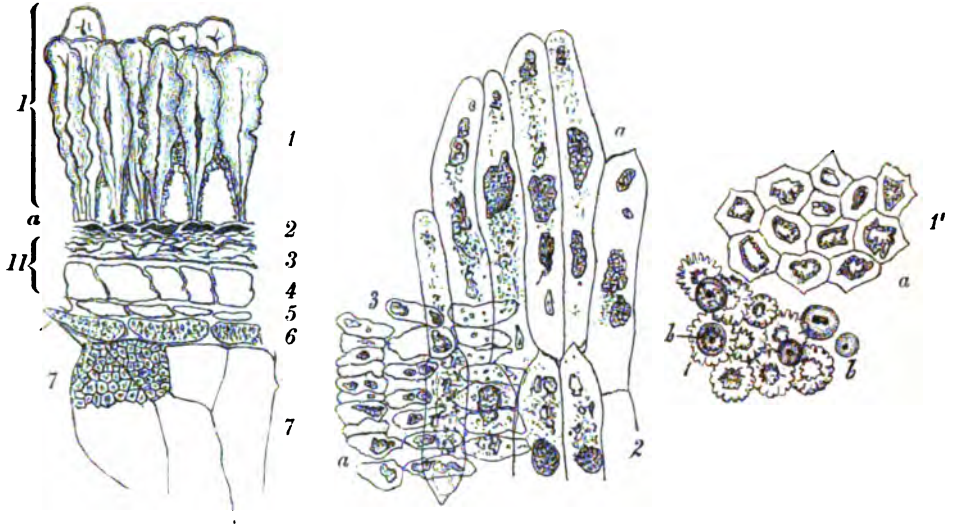
Die polygonalen, mitunter etwas abgerundeten Stärkekörnchen zeichnen sich durch Kernhöhlen aus und besitzen Ähnlichkeit mit denen des Buchweizens und der Hirse, können auch mit Reis- und Haferstärke und der Stärke verschiedener Unkrautsamen verwechselt werden.

Samen von Windenknöterich, Polygonum Convolvulus. L. $^{200}/_{1}$.

Die Knötericharten bilden einen steten Begleiter des Leinmehls und kommen auch oft im Rapskuchen und in der Kleie vor.

Sie zeichnen sich makroskopisch durch die roten bis braunschwarzen, glänzenden, schildförmigen Fruchtschalen aus, welche zu dreien um den Samen gefügt die 3kantigen Früchtchen bilden. Ihre Härte verdanken dieselben den radial gestellten, in der Tangentialansicht sternförmigen Palisaden. Dieselben stehen bei dem ampferblättrigen Knöterich säulenförmig um ein weites Lumen. Bei dem Windenknöterich sind sie keulenförmig entwickelt und auf der Schalenoberfläche von zahlreichen Warzen bedeckt. Die Stärkezellen führen dicht an einander gepreßte, und daher polyedrische, mit centraler Höhlung versehene Stärkekörnchen. (Fig. 95 S. 323.)

Digitized by Google



Querschnitt. I Fruchtschale. II Samenschale. 1 Epidermis, a Farbstoff, b Warzen auf der Epidermis. 1' Tangentialschnitt durch die Epidermiszellen. 2 und 3 Farb- und Gerbstoff-haltiges Parenchym. 6 Kleberzellen. 7 Stärkezellen.

Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Fig. 95.

Samen von ampferblätterigem Knöterich, Polygonum lapathifolium. $^{200}/_{1}$.

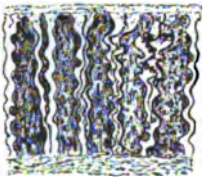


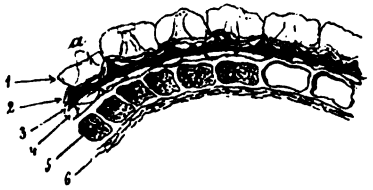
Fig. 96. Querschnitt durch die Palisaden, welche säulenförmig entwickelt sind, und ein weites Lumen führen.

Samen von Hirtentäschchen, Capsella bursa pastoris. L. $^{200}/_{1}$.

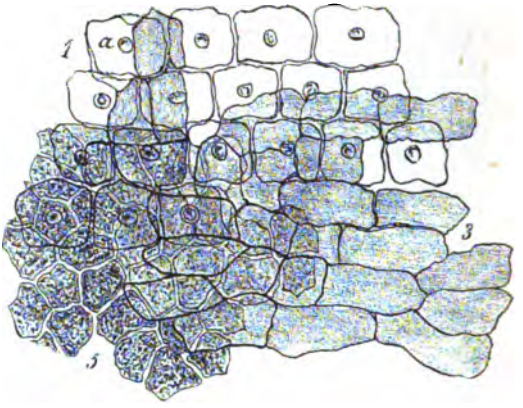
Der Samen des Hirtentäschchens kommt besonders häufig im Lein- und Rapskuchen vor. Man erkennt ihn an den gallertartig aufquellenden, in der Tangentialansicht reihenweis neben einander liegenden, nahezu quadratischen Epidermiszellen, unter welchen das darunter liegende, dünnwandige Parenchym und eine Schicht gelbbrauner, lückenlos an einander gefügter Tafelzellen hervorleuchtet. Die letzteren entsprechen den Stäbchen der Brassicaarten und erscheinen im Querschnitt des Samens mit seitlich emporgehobenen Rändern.

Die gequollenen Lumina der Epidermiszellen ragen auf Querschnitten schornsteinartig empor. (Fig. 97 S. 324.)

Digitized by Google



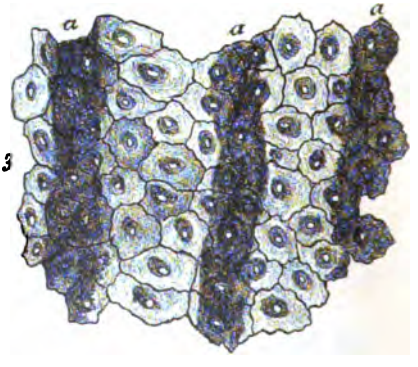
Querschnitt. (Hirtentäschchen.)
1 Epidermis. 2 Parenchymschicht. 3 sogen. Stäbchenschicht. 4 Farbstoffschicht. 5 äußere, 6 innere Endospermschicht. a Lumen der Epidermiszellen.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 97.

Samen von Feld-Pfennigkraut, Thlaspi arvense L. $^{200}/_{1}$.

Querschnitt.
1 Epidermis. 2 Parenchymschicht. 3 Stäbchenschicht. 4 und 5 Farbstoffschicht. 6 Plasmazellen. a leistenförmige Erhebungen. b Intercellularräume.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.
Fig. 98.

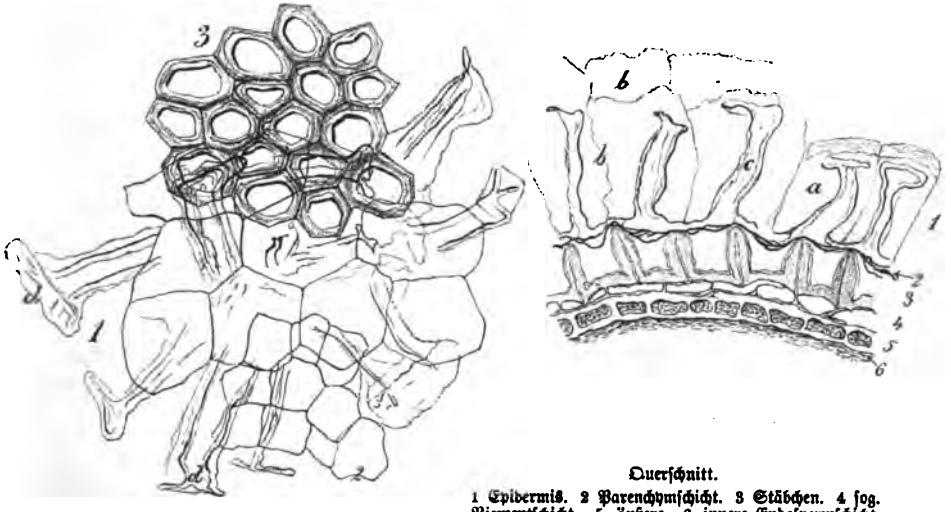
Vorkommen wie bei Hirtentäschchen.

Der Samen des Feld-Pfennigkrauts charakterisiert sich durch den wellenförmigen Verlauf der Stäbchenschicht, indem absatzweise die langen Stäbchen in paralleler Richtung allmählich in kürzere übergehen und nach dem Zurückgang auf halbe Länge wieder längere folgen. Durch die langen,

Digitized by Google

dunkelbraun gefärbten Stäbchen entstehen die leistenförmigen Erhebungen, welche in der Tangentialansicht die dunklen Linien hervorrufen. In den zwischen denselben liegenden Rillen treten die dickwandigen, englumigen Zellen in polygonaler Begrenzung deutlich hervor. Auf Querschnitten besitzen dieselben infolge ihrer Rundung am peripherischen Ende und der farbigen Schattierung ein pfauenfederähnliches Aussehen. Zwischen den radial etwas zusammengedrückten Plasmazellen bemerkt man deutliche Intercellularräume.

Samen von Kresse, Lepidium sativum L. $^{200}/_{1}$.



Tangentialansichten zu den entsprechenden Nummern des Querschnittes.

Querschnitt.
1 Epidermis. 2 Parenchymschicht. 3 Stäbchen. 4 sog. Pigmentschicht. 5 äußere, 6 innere Endospermschicht. b gequollene äußere, a, c, d innere Membran.

Fig. 99.

Der Kressensamen zeichnet sich durch 2 sehr charakteristische Zellschichten aus. Die farblosen, in der Tangentialansicht 6seitig polygonalen Epidermiszellen quellen nämlich in Wasser und selbst in nahezu absolutem Alkohol außerordentlich leicht auf, wobei die innere, das Lumen umgebende Membran saugrüsselartig hervortritt. Die rotbraunen Stäbchen umkleiden wie diejenigen des Leindotters rähmchenartig die Zelllumina.

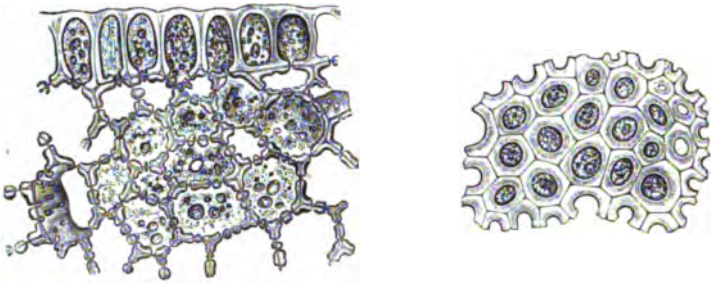
Samen von Wachtelweizen, Malampyrum arvense. L.

Die Samen des Wachtelweizens, eines auf manchen Feldern sehr lästigen Unkrautes, können ihrer geringen Größe wegen bei einer sorgfältigen Reinigung des Getreides entweder gar nicht oder doch nur vereinzelt in die Mahlproducte geraten.

Die sehr harte und widerstandsfähige Beschaffenheit der Samenschale, aus welcher ein großer Teil der Samensubstanz besteht, schließt die

Digitized by Google

Möglichkeit einer Verunreinigung des Mehles durch Wachtelweizen fast ganz aus.



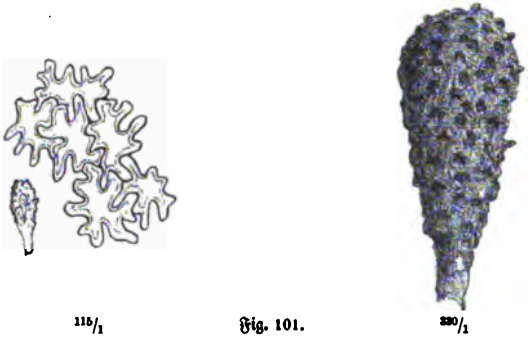
Querschnitt durch den Samen. Tangentialansicht der Oberhaut des Wachtelweizens.

Fig. 100. Vergr. 160.

In den Futterabfällen, welche Bestandteile des Wachtelweizens enthalten können, erkennt man dieselben an den radial gestellten, in der Tangentialansicht 5—6 seitigen Palliſadenzellen und den darunter liegenden stark porös verdickten, regelmäßig 5—6 seitigen, mit Eiweiß und Fett gefüllten Zellen der Schale.

Ackerspörgel, Spergula arvensis. L.

Die Bestandteile des Samens vom Ackerspörgel kommen nicht selten als Verunreinigung in den Mehlen, Kraftfuttermitteln, besonders dem Leinsamen, vor.



$^{115}/_{1}$ Fig. 101. $^{330}/_{1}$

Samenhülle des Acker-Spörgels mit keulenförmigem Gebilde der Epidermis (nach Benecke).

Der Ackerspörgel verrät sich leicht in einem Mehl oder Futtermittel, welches mit Säure und Alkali behandelt sein muß, durch seine sternförmig fest in einander gefügten Oberhautzellen (Fig. 101), denen einzelne keulenförmige Gebilde aufgesetzt sind. Zuweilen sind diese Trichome abgefallen und erscheinen dann in ihrer eigentümlichen Form frei in dem Präparat.

Digitized by Google

Sägemehl.

Als eine Verfälschung gröbster Art, die hier und da in den Kraftfuttermitteln beobachtet wird, muß der Zusatz von Sägemehl bezeichnet werden. Der Nachweis derartiger Holzbestandteile bietet keine Schwierigkeit; dieselben können selbst schon mit bloßem Auge oder besser mit der Lupe an den gelben Pünktchen erkannt werden, wenn man etwas der gepulverten Substanz in einen Tropfen Kalilauge legt. Untersucht man diese Objekte mittelst des Mikroskopes, so läßt sich mit Sicherheit aussagen, ob sie in der That Holzbestandteile sind, sogar ob sie einem Laub- oder Nadelholz angehören.

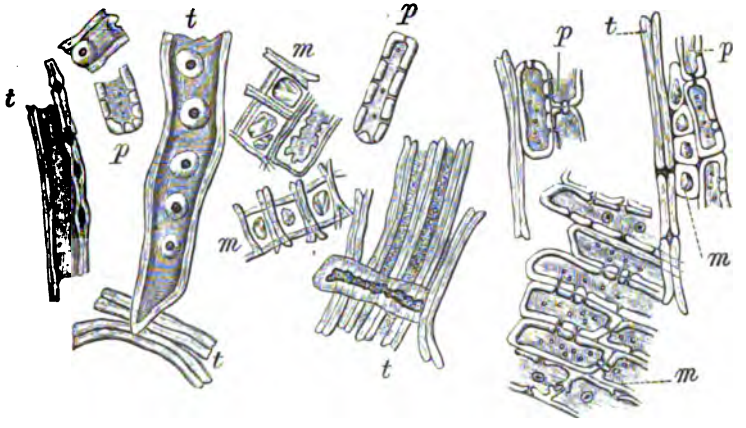


Fig. 102. Elemente des Nadelholzes. Vergr. 160.
t Tracheiden, p Holzparenchym, m (oben) Markstrahlen der Föhre, m (unten) Markstrahlen der Fichte (nach Möller).

Fig. 102 bringt die Elemente des Nadelholzes zur Anschauung, wie dieselben im mikroskopischen Präparat beobachtet werden.

Der Holzkörper besteht zum größten Teil aus Tracheiden und Markstrahlenzellen, während Parenchymgewebe seltener angetroffen wird.

Die Tracheiden, lange spindelförmige, ansehnlich verdickte, an den Enden geschlossene Zellen, sind bei den Nadelhölzern dadurch charakterisiert, daß sie an zwei gegenüberliegenden Seiten eine, selten zwei Reihen großer behöfter Tüpfel tragen. Da die Nadelhölzer zum weitaus überwiegenden Teil aus Tracheiden bestehen, von denen man stets Bruchstücke mit den äußerst charakteristischen Tüpfeln antreffen wird, so ist der Nachweis von Nadelholz ein verhältnismäßig leichter.

Die Markstrahlen sind daran erkenntlich, daß sich die großen Tracheiden im rechten Winkel kreuzen, die Fragmente daher ein gegittertes Relief zeigen. Der Bau ihrer Zellen und die Anordnung in den Markstrahlen ist für bestimmte Gruppen der Nadelhölzer oft verschieden, so daß man nach ihnen die Holzart bestimmen kann. So z. B. erkennt man die Föhrenarten (Pinus) an den zackig verdickten und fensterartig getüpfelten

Digitized by Google

Markstrahlenzellen; die Fichte (Picea) an den Tracheiden, welche die sonst aus Parenchym bestehende Markstrahlenfläche oben und unten abschließen. Die Markstrahlenzellen der Tanne (Abies) bestehen dagegen nur aus Parenchymgewebe.

Dieselben Bestandteile wie beim Nadelholz finden sich auch im Laubholze; dazu kommt aber noch ein weiteres Formelement, welches gerade die Hauptmasse ausmacht, nämlich die Holzfaser im engeren Sinne oder das Libriform.

Die Erkennung der Holzfaser-Zellen, welche als sehr lange, stark verdickte Fasern erscheinen, deren Wand von spärlichen, schief gestellten Spalten durchsetzt ist, bildet kein charakteristisches Merkmal, da viele andere Pflanzen ganz ähnliche Elemente besitzen.

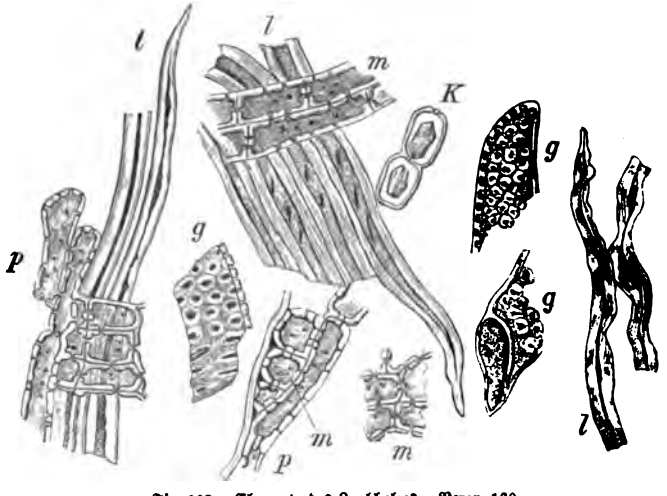


Fig. 103. Elemente des Laubholzes. Vergr. 160.
p Holzparenchym, m Markstrahlenzellen, l Libriform- oder Holzfasern, g Gefäße.

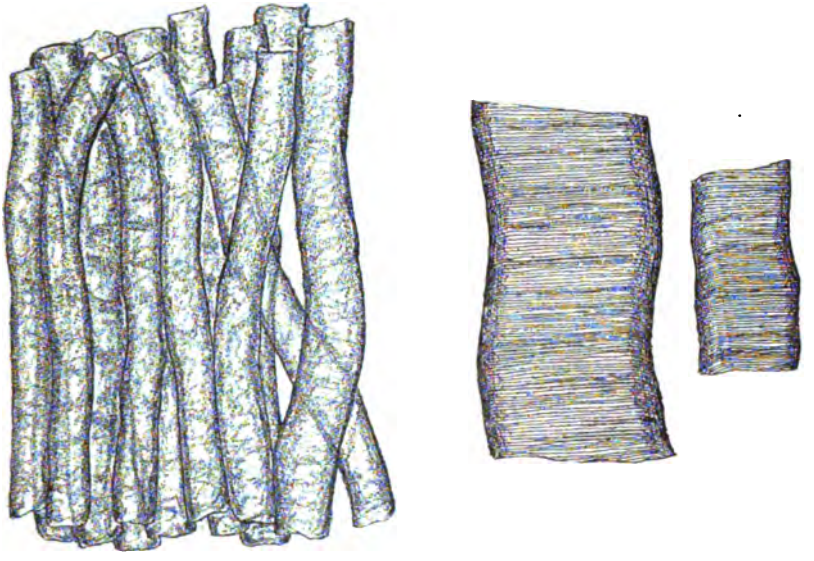
Wie für Nadelholz, so sind auch zur Erkennung der Laubhölzer die Tracheiden die entscheidenden Elemente. Dieselben sind dicht besetzt mit kleinen behöften Tüpfeln mit rundlichen, elliptischen, oft auch polygonalen Konturen.

Die Zellen der Markstrahlen und das Parenchym sind in Bezug auf ihre Menge, Gestaltung und Verteilung für manche Laubhölzer wohl charakteristisch.

Im allgemeinen kann man indes behaupten, daß mit dem Alter der Bäume die Zellen in ihren Formen so sehr wechseln, daß eine sichere Unterscheidung der Art viel schwieriger als bei den Nadelhölzern ist.

Digitized by Google

Fleischfuttermehl.



A Fig. 104. B

Muskelfasern aus Fleischfuttermehl
nach Behandeln mit Säuren und Natronlauge. Vergr. 120. nach alleiniger Behandlung mit Säuren. Vergr. 300.

Das Fleischfuttermehl besteht aus den getrockneten und gemahlenen Rückständen von der Fleischextrakt-Fabrikation.

Nach dem Behandeln mit verdünnten Säuren und Natronlauge erscheinen die Fleischteilchen als Gruppen von lose zusammenhängenden Fasern, oder es bleiben undurchsichtige, dickere Stückchen, welche aber bei schwachem Druck so gelockert werden, daß dieselben ein Bild liefern, wie es Fig. A zur Anschauung bringt.

Charakteristischer erscheinen diese Fasern, wenn man das zu prüfende Mehl nur mit Salz- oder Salpetersäure behandelt. Es erscheinen alsdann die einzelnen Fasern durch feine Querstreifung schraffiert, wie es Fig. B darstellt.

Stärkemehl darf in einem Fleischfuttermehl natürlich nicht vorhanden sein.

Die in den Futtermitteln vorkommenden schädlichen Pilze.

Kartoffelpilz, Phytophtora infestans.

Aus der Reihe der Fadenpilze ist hier der zur Familie der Peronosporaceen gehörende Kartoffelpilz als ein der Landwirtschaft höchst gefährlicher Schmarotzer zu nennen.

Digitized by Google

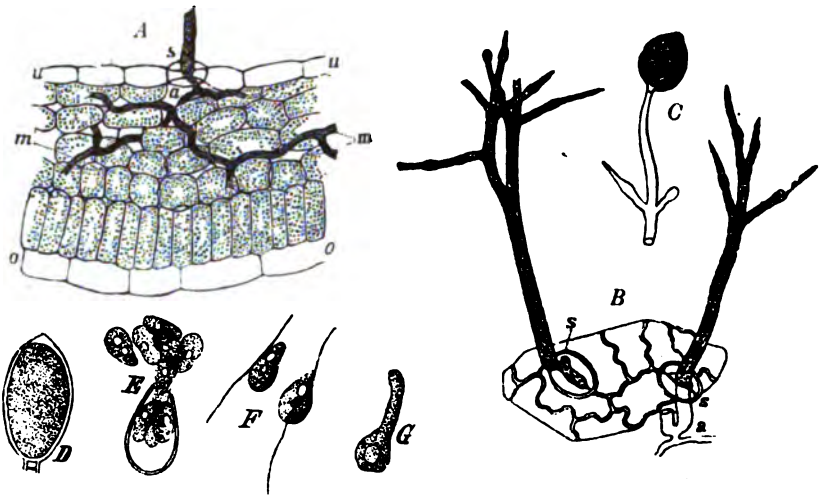


Fig. 105. Der Pilz der Kartoffelkrankheit auf den Blättern.

A Durchschnitt durch ein krankes Kartoffelblatt. m Mycel des Pilzes mit einem durch eine Spaltöffnung herausgewachsenen Ast s, u und o Epidermis der Unter- und Oberseite des Blattes. Vergr. 170. — B ein Stückchen Epidermis mit den Spaltöffnungen s s, durch welche Fruchthyphen gewachsen sind. Vergr. 200. — C ein Zweig der Fruchthyphe mit einer Spore. Vergr. 300. — D eine reife Conidie. Vergr. 500. — E eine reife Conidie in der Form eines Sporangiums keimend, die jungen Schwärmsporen ausschlüpfend. Vergr. 400. — F zwei entwickelte Schwärmsporen. — G eine aus einer Schwärmspore entstandene ruhende Spore mit Keimschlauch keimend. Vergr. 400.

Fig. 106. Der Pilz der Kartoffelkrankheit an den Knollen.

Durchschnitt durch eine kranke Knolle. m m m Mycelschläuche zwischen den mit Stärke erfüllten Zellen. f f f Conidienträger als Fortsetzung der Mycelschläuche. Vergr. 150.

Zumeist im Juli und August bemerkt man an den Blättern des Kartoffelkrautes anfänglich gelbe, später braunwerdende Flecken, welche bei feuchtem Wetter der Unterseite der Blätter ein weißschimmeliges Aussehen geben. Bei weiterer Ausbreitung der Krankheit schrumpfen die Blätter zusammen, die Blattstiele und die Stengel des Krautes

Digitized by Google

werden ebenfalls fleckig, bis auch diese zum Absterben gebracht werden. Regelmäßig, besonders bei feuchtem Wetter werden im weitern Verlauf auch die Knollen ergriffen, und diese zeigen dann entweder krankhafte bräunliche Flecken oder erscheinen mißfarbig und lassen auf dem Durchschnitt einzelne kleine braune Stellen wahrnehmen.

Bei nassem Wetter greift der Krankheitsprozeß schon in der Erde, andernfalls aber erst beim Aufbewahren im Keller durch Vergrößerung der Flecken weiter, indem zugleich durch den Einfluß von Spaltpilzen der Mehlkörper der Kartoffel in eine zauchige, übelriechende Masse umgewandelt wird.

Der Phytophtorapilz überwintert in den Saatknollen, sein Mycel wächst durch die jungen Triebe der sich entwickelnden Pflanze bis zu den Blättern empor, breitet sich in deren grünem Gewebe zwischen den Zellen aus und sendet bei feuchtem Wetter an der Unterseite des Blattes durch die Spaltöffnungen einzelne oder büschelförmig stehende aufrechte Zweighyphen an das Licht, welche bei ihrer großen Anzahl die Unterseite des Blattes wie mit Schimmel überzogen erscheinen lassen.

Die Außenhyphen verzweigen sich baumförmig, und an der Spitze jedes Zweiges bildet sich eine ovale Anschwellung, welche sich bald durch eine Scheidewand von dem Träger abgrenzt. Der protoplasmatische Inhalt dieser Sporen (Conidien), zerfällt in 6—16 Schwärmsporen, welche bei Einwirkung von Feuchtigkeit die Spitze der Kapsel durchbrechen und frei in dem auf dem Blatt liegenden Tau oder Regentropfen sich bewegen.

Nach halbstündigem Schwärmen kommen die Sporen schon zur Ruhe und nehmen unter Schwinden der Cilien die Gestalt einer Kugel an, welche sich mit einer Membran umgiebt. Unmittelbar darauf beginnt sie zu keimen entweder auf derselben Pflanze oder auf einer benachbarten, zu welcher ein Windhauch sie getragen hatte.

Der gebildete Keimschlauch tritt durch die Spaltöffnung und weiter in die Intercellularräume hinein, um hier sich weiter zu entwickeln und seine zerstörende Thätigkeit zu entfalten.

Bei der Schnelligkeit, mit welcher das Keimen, die Mycelbildung, Bildung und Entleerung der Sporangien stattfindet und sich wiederholt, kann unter günstigen Verhältnissen, also bei feuchtem, warmem Wetter binnen kurzer Zeit ein ganzes Kartoffelfeld inficiert sein.

Die auf den Blättern gebildeten Sporen werden durch den Regen heruntergespült und gelangen mit dem einsickernden Wasser auf die Oberfläche der Knollen. Die Keimschläuche wachsen durch die Korkzellen der Knollen hindurch und nach kurzer Zeit wuchern die Mycelfäden nach verschiedener Richtung zwischen den großen mit Stärkemehl erfüllten Parenchymzellen, indem sie auch unterirdisch genau wie auf den Blättern Sporenäste entsenden, deren Sporen benachbarte Knollen weiter zum Erkranken bringen können. Die Ansteckung der gesunden Kartoffeln durch kranke beim Lagern im Keller ist ebenso auf Weiterwucherung und Bildung von Sporen zurückzuführen.

Die Verwendung der von Peronospora befallenen Kartoffelknollen soll in dem Falle keine Nachteile mit sich bringen, wenn noch keine weiteren Fäulniserscheinungen eingetreten sind.

Da indes bald nach der Infektion durch Hinzutreten von Bakterien die Trocken- und Naßfäule einzutreten pflegt, welche eine Bildung von Ptomaïnen zur Folge hat, so ist jedenfalls äußerste Vorsicht geboten; man wird dieserhalb stets gut thun, erkrankte Kartoffeln nicht zu verfüttern, sondern dieselben für Brennereizwecke zu verwenden.

Ein Mittel, die Kartoffelkrankheit zu verhindern, giebt es nicht; man kann derselben höchstens vorbeugen, indem man im Herbste die kranken Exemplare sorgfältig ausliest und zur Saat nur beste und gesunde Kartoffeln verwendet.

Bei Beobachtung eintretender Erkrankung von Kartoffelkraut lassen sich auf kleinen Feldern auch wohl durch Vernichtung der ergriffenen Büsche die Herde einigermaßen ausrotten.

Digitized by Google

Brandpilze, Ustilagineen.

Aus dieser Familie sind wegen ihres häufigen Vorkommens und wegen ihrer schädlichen Wirkung, durch welche nach dem Genuß von brandigem Getreide die Gesundheit von Tieren und Menschen gefährdet werden kann, besonders zu nennen der Staub- oder Flugbrand Ustilago, und der Stein- oder Schmierbrand Tilletia.

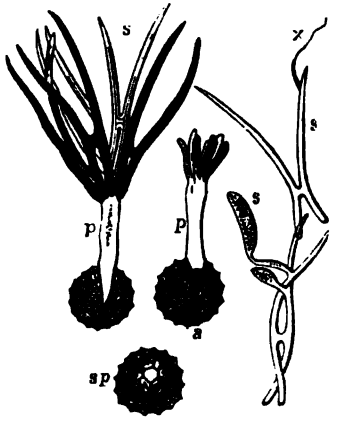


Fig. 107. Tilletia caries.
sp eine Spore; p p keimende Spore mit Promycelium, welches auf der Spitze die cylindrischen, paarweis copulierenden Sporidien trägt. Rechts 2 abgefallene keimende Sporidienpaare, bei x einen Keimschlauch treibend, der an der anderen ein secundäres Sporidium s gebildet hat. Bergr. 400.

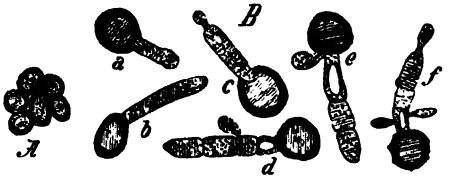


Fig. 108. Ustilago carbo.
A mehrere junge Sporen des Staubbrandes der Gerste. Bergr. 600. — B Keimung von Ustilago carbo. a und b Anfang der Keimung, bei b schon durch Querwände geteilt; c d e f Auskeimung einzelner Promycelium-Abteilungen durch Bildung von Sporidien; in den betreffenden Promycelliumteilen sind durch Inhaltsabgabe an die Sporidien Vacuolen entstanden.

Der Ort, an dem die Brandpilze schmarotzen und fruktificieren, sind die Blütenorgane, indem sie dieselben entweder vollständig oder gewisse Teile derselben zerstören. Es vermehren sich dieselben durch Keimen einer Spore, welche, in die junge Pflanze gedrungen, bis in die Blüte hineinwächst und in letzterer die Mycelfäden so reichlich entwickelt, daß bald ein dichtes Gewirr von ihnen den Platz der zerstörten Zellen einnimmt. Die Fäden erzeugen zahlreiche Zweige, deren Enden deutlich einfache oder mehrere hinter einander liegende kugelige Anschwellungen bekommen.

Indem sich später die anfangs gallertartige Membran der sporenbildenden Zweige auflöst, bleiben schließlich nur die Sporen als dunkelstaubartige Brandmasse übrig, welche dem reifen Getreide beigemengt, im folgenden Jahre auf das Feld gebracht hier zur Keimung gelangt. Aus ihr entwickelt sich zunächst ein Promycelium, aus welchem Sporidien mit sekundären Sporen gebildet werden, welche nunmehr imstande sind, in die keimende Getreidepflanze einzudringen, um mit ihr in die Höhe wachsend bei eintretender Blütenbildung letztere aufs neue zu zerstören.

Digitized by Google

Die Gefährlichkeit des vom Steinbrand befallenen Weizens erklärt sich daraus, daß die Körner der kranken Ähre ihren schwarzen Inhalt bis zur Reife des Getreides bei sich behalten und deshalb mit ihnen in die Ernte hineingelangen.

Dem Mehle von solchem Weizen ist daher nicht selten die Brandmasse beigemengt, wodurch es eine unreine Farbe und einen widerlichen Geruch annimmt. Geringe Beimengungen können jedoch unbemerkt bleiben oder erst im Gebäck, welches davon bläulich wird, Verdacht erwecken.

Der mikroskopische Nachweis von Brandsporen im Mehl oder in Futtermitteln ist ebenso einfach wie sicher. Die Sporen sind kugelige Zellen mit derber Membran, welche glatt oder wie beim Steinbrand netzig verdickt, braun, selten farblos sind. Mit Stärkekörnern können die Sporen nicht verwechselt werden, wenn man dem Objekt etwas Jodlösung zusetzt.

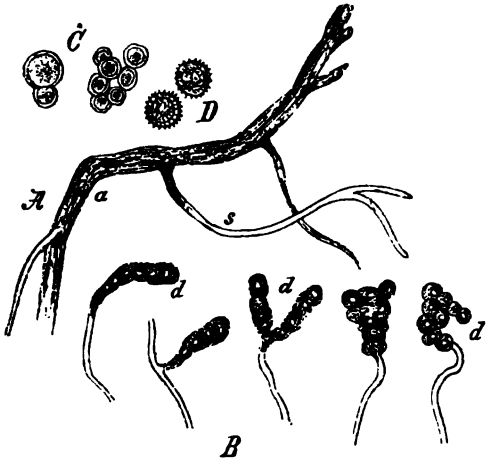


Fig. 109. Ustilago Maidis.
A Mycelium mit den sporenbildenden Fäden s. B Sporenbildende Fäden, an der Spitze mit keuligen Anschwellungen d. C Sporen durch Trennung und Individualisierung der keuligen Anschwellungen entstanden. D reife Sporen.

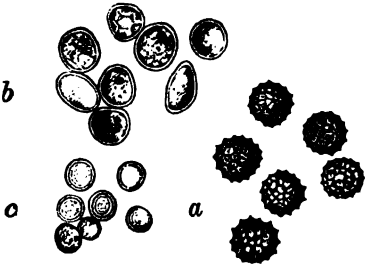


Fig. 110.
Brandsporen. Vergr. 300.
a von Tilletia caries, b von Tilletia laevis, c von Ustilago carbo.

Die verschiedenen Arten unterscheiden sich nach Größe, Zeichnung und Farbe der Sporen. Der Steinbrand, Tilletia caries (Fig. 110a), kommt nur in den Früchten des Weizens vor. Seine Sporen sind blaßbraun, durchscheinend, mit stark ausgebildeten netzförmigen Verdickungen. Die ebenfalls auf Weizen schmarotzende Tilletia laevis (Fig. 110b) besitzt eine glatte Sporenmembran.

Der Staubbrand, Flugbrand Ustilago Carbo (Fig. 110c), befällt die Früchte des Hafers, der Gerste sowie des Weizens und zerstört sie vollständig, so daß selbst die Spelzen abfallen. Die Sporen sind dunkelbraun und glatt.

Der Maisbrand, Ustilago Maidis (Fig. 109), entwickelt sich in den Kolben, welche dadurch zu unförmigen Beulen auswachsen und später zerfallen. Die Sporen sind dunkelbraun feinstachelig.

Digitized by Google

Getreiderost, Puccinia graminis.

Die zu der Familie der Rostpilze, Uredineen, gehörenden Parasiten bewohnen meist und nur stellenweise oberirdische Pflanzenteile und zwar vorzugsweise den Laubkörper unserer Gramineen.

Als gefährlichster Repräsentant dieser Familie und als der gefürchtetste in der Landwirtschaft kommt hier der Getreiderost, Puccinia graminis, in Betracht, welcher nicht selten die Blattflächen und Scheiden zumal an der oberen Seite, auch die Halme und Spelzen mit länglichen, gelblichen oder rostroten Flecken besetzt, aus denen später staubige Häufchen hervor-

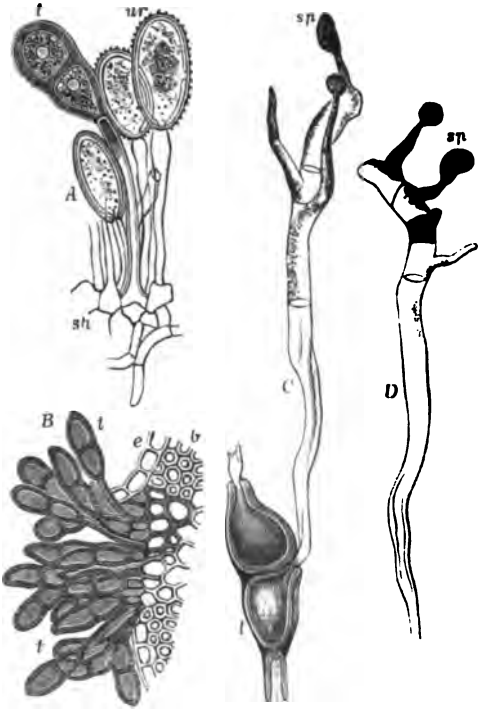


Fig. 111.
A ein kleines Stück des Uredosporenlagers mit Uredospore ur und einer bereits gebildeten Teleutospore t. Die stielförmigen Basidien entspringen von dem Hyphengeflecht sb. Vergr. 300. B Durchschnitt durch ein ganzes Teleutosporenlager t t, welches aus einem Grasblatt b durch dessen Epidermis e hervorgebrochen ist. Vergr. 200. C keimende Teleutospore t, welche ein Promycelium bildet. D Promycelium mit dünnen Seitenzweigen, auf denen Sporidien sp abgeschnürt werden. Vergr. 500.

brechen. Wenn schon durch stärkeres Befallen einer Pflanze diese nicht selten zum Erkranken gebracht wird, so ist der Schaden, den dieser Pilz verursacht, nicht allein hierin zu suchen, sondern auch in den Folgen, welche das Verfüttern solcher befallener Halme auf den Organismus der Tiere ausübt.

Wenn auch bis jetzt keine direct beweisenden Untersuchungen und Beobachtungen an mit rostigen Stoffen gefütterten Tieren vorliegen, so ist doch durch Versuche Franks[73]) die toxische Wirkung des Getreiderostes dargethan.

---

[73]) Wochenschr. für Tierheilkunde. Jahrg. X. No. 46 u. 47.

Digitized by Google

Die Entwicklung und Verbreitung des Getreiderostes geschieht zunächst durch die Sommersporen oder Uredosporen, welche rostrote bis braune Gebilde von eiförmiger Form sich leicht aus der staubigen Masse des Mycels loslösen und die Fähigkeit haben, an einer andern Stelle des Blattes oder auf einer andern Pflanze derselben Art ein neues Mycelium zu bilden.

Von demselben Mycel werden gegen Ende der Vegetation die Wintersporen oder Teleutosporen abgeschnürt, welche vermöge ihrer festeren Umhüllung geeignet sind, auf der auf dem Felde liegen gebliebenen, abgestorbenen Pflanze oder auf dem geernteten Getreide den Winter zu überdauern.

Im nächsten Frühjahr beginnen dieselben zu keimen, indem sich vorläufig ein Promycelium mit einer Sporidie bildet. Diese Sporidien haben die Eigentümlichkeit, daß dieselben nur auf einer andern fremden Pflanze zum Keimen gelangen; hier entwickeln sich von jenen wesentlich verschiedene Fruchtkörper (Aecidien), welche ihrerseits wieder unzählige Sporen entsenden. Nur durch diese Zwischenstufe, also durch den Wirtswechsel, sind die Rostpilze im stande, Sporen zu bilden, welche aufs neue die Fähigkeit haben, im nächsten Jahre die Krankheit auf den Getreidearten zu erzeugen.

Der Getreiderost, Puccinia graminis, bedarf für seine Entwicklung vorwiegend des Berberitzenblattes, Berberis vulgaris, auf welchem derselbe im Frühjahr an der untern Fläche in Form von polsterig verdickten, gelben Stellen sich wahrnehmen läßt.

Zur Fernhaltung des Getreiderostes ist vor allem geboten, in der Nähe von Getreidefeldern die Berberitzen auszurotten.

Mehlthaupilz, Erisyphe communis.

Dieser zur Klasse der Pyrenomyceten gehörende Pilz bildet auf grünen Pflanzenteilen weiße, schimmel- oder mehlartige Überzüge, die man indes nicht mit der gleichfalls Mehlthau genannten Auflagerung tierischen Ursprungs verwechseln darf, welche von den leeren Bälgen der Blattläuse herrührt. Charakteristisch für den Mehlthau ist die Erscheinung, daß sein aus feinen, verzweigten Fäden bestehendes Mycel niemals in der Nährpflanze vegetiert, sondern der Epidermis eng angelagert, hier und da Ausstülpungen trägt, welche als Saugorgane den Zusammenhang mit der Pflanze aufrecht erhalten und die Ernährung des Pilzes vermitteln.

Von dem Mycel erheben sich als Fortpflanzungsorgane einfache, kurze und senkrecht stehende Zweige, welche an ihrer Spitze je eine oder mehrere ovale einzellige Conidien abschnüren. Diese bedecken als weißes Pulver die Pflanzen und veranlassen während des Sommers die Verbreitung der Krankheit auch auf andere Pflanzen.

Gegen Ende der Conidienbildung kommen als Fortpflanzungsorgane 2ter Ordnung die Perithecien zum Vorschein, runde, allmählich schwarz werdende, mit bloßem Auge eben noch erkennbare Kapseln, die an ihrer Außenfläche mit verschiedenartig gestalteten Stützfäden besetzt sind.

In diesen Kapseln entsteht ein Sporenschlauch oder ein Büschel von solchen, welche ihrerseits wieder 2—8 einzellige, länglichrunde, farblose bis bräunliche Sporen in sich schließen. Diese Askosporen stellen die Überwinterungsorgane des Pilzes dar.

Von verschiedenen Seiten wird behauptet, daß von Mehlthau befallene Gräser und Leguminosen Entzündung der Harn- und Geschlechtswerkzeuge sowie der Verdauungsorgane mit blutigen Durchfällen hervorrufen können.

Digitized by Google

Namentlich soll ein solcherweise befallener Grünklee ein gefährliches Futter für trächtige Tiere bilden. Obgleich von anderen behauptet wird, daß der Genuß von mit Erisyphe befallenem Grünfutter keinerlei Schaden verursache, wird man doch alle Veranlassung haben, diesem Parasiten gegen-

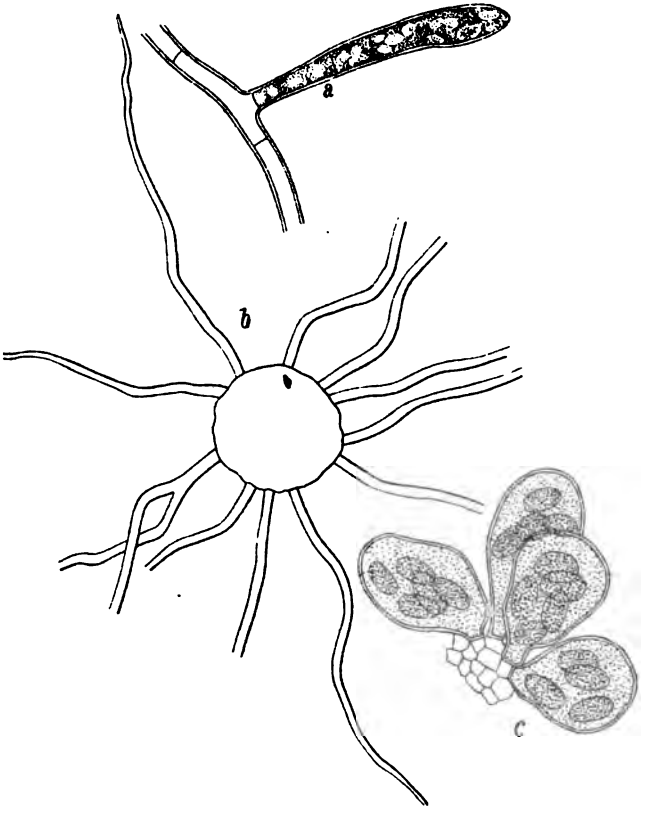


Fig. 112. Mehlthaupilz.
a Conidienträger. b Umrißzeichnung eines reifen Peritheciums. c Asci, durch Druck aus einem reifen Perithecium entleert, mit je 4 bis 5 Askosporen in ihrem Innern.

über große Vorsicht obwalten zu lassen; weitere Beobachtungen und Versuche müssen noch klar stellen, ob und welche krankhafte Erscheinungen mit dem Verzehr von mehlthauhaltigem Futter verbunden sind.

Mutterkorn, Secale cornutum.

Das Mutterkorn, welches seiner Form nach für ein verändertes Roggenkorn gehalten werden könnte, ist das Dauermycelium oder Sclerotium des Pilzes Claviceps purpurea.

Die Bildung des Mutterkornes beginnt damit, daß die Sporen des in der Erde keimenden Mutterkornpilzes zur Zeit der Blüte des Roggens an den jungen Frucht-

Digitized by Google

knoten gelangen und nun ihr Mycel in denselben hineintreiben. Das anfänglich in der Basis vorhandene Pilzgewebe entwickelt sich allmählich immer stärker, bis dasselbe den ganzen Raum zwischen den Spelzen ausfüllt. Diese Entwicklungsstufe, die kurz nach der Blütezeit des Roggens eintritt, nannte man früher Sphacelia segetum. In ihr findet eine Bildung von Sporen (Conidien), sowie auch zugleich ein teilweiser Zerfall des Hyphengewebes statt. Die hier entstehende Masse, Honigthau genannt, quillt als klebrige, ölige Flüssigkeit zwischen den Spelzen hervor und bewirkt durch Über-

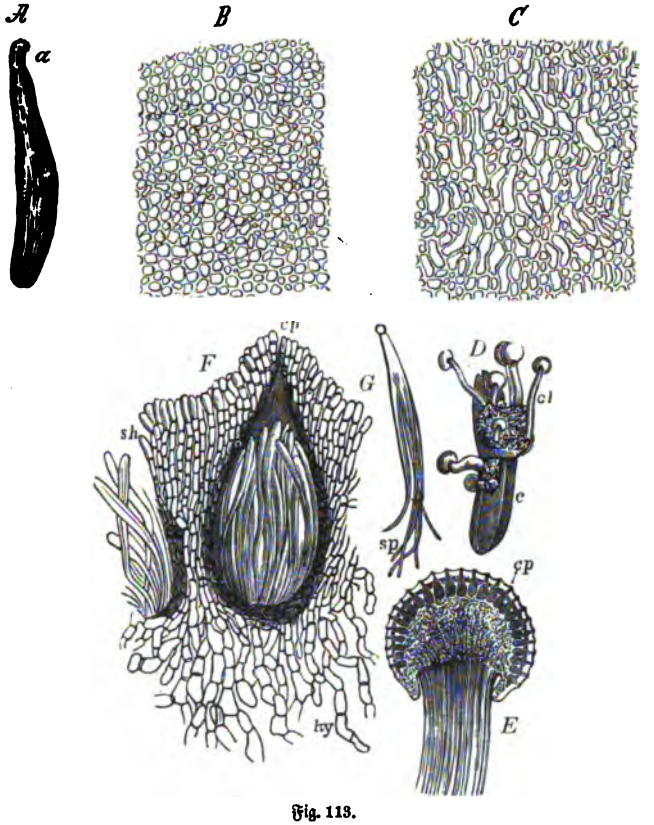


Fig. 113.

A ein reifes Mutterkorn mit Mützchen a; 2mal vergr. B Querscheibe, C Längsscheibe aus demselben, durch Aether vom fetten Oel befreit. D ein mit fertilen Fruchtlagern (Cordiceps) cl bedecktes Mutterkorn c. E ein Fruchtlager in der Längsdurchschnittsfläche, cp die eingesenkten Perithecien; stärker vergrößert. F ein noch stärker vergrößertes Perithecium, hy Pilzgewebe, cp Mündung eines Peritheciums, sh Asken. G eine abgerissene Aske mit den unten sichtbaren Sporen sp; stärker vergrößert.

tragung der in ihr enthaltenen Sporen durch Insekten weitere Infektion anderer junger Fruchtknoten. Das reife Mutterkorn trägt an seiner Spitze als Mützchen den vertrockneten Fruchtknoten oder das unentwickelte Roggenkorn. In der Erde überwintert das Mutterkorn und treibt im nächsten Frühjahr stecknadelknopfgroße Köpfchen, welche flaschenförmig eingesenkte Perithecien enthalten, aus denen cylindrische Sporenschläuche mit 8 fadenförmigen Sporen schießen, die durch den Wind auf die Roggenblüte gebracht, von neuem die Krankheit hervorbringen.

Digitized by Google

Schimmelpilze.

Die Schimmelpilze, zu der Familie der Fadenpilze gehörend, haben eine so außerordentliche Verbreitung, daß es wohl kaum einen Futterstoff oder ein Nahrungsmittel giebt, in welchem nicht Keime derselben vorhanden sind; sie bringen unter günstigen Verhältnissen, d. h. bei genügender Feuchtigkeit und günstiger Temperatur jenen samtartigen, weißen, auch grünlich spinngewebeartigen Überzug hervor, den man kurzweg Verschimmlung zu nennen pflegt.

Der Formenreichtum der Schimmelpilze ist sehr groß, vornehmlich kommen jedoch unter ihnen die Gattungen Mucor, Penicillium und Aspergillus in Betracht.

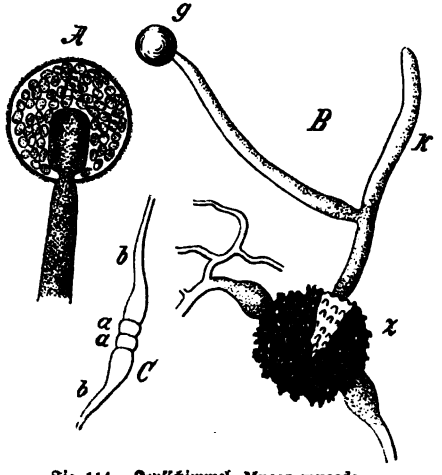


Fig. 114. Kopfschimmel, Mucor mucedo.
A Conidienträger im Längsschnitt. B eine keimende Zygospore z, deren Keimschlauch k einen seitlichen Conidienträger g treibt. C Entstehung einer Zygospore bei a a durch Copulation der Zweige b b.

Von den zur Gattung der Mucorineen gehörenden Pilzen ist der auf allen möglichen, organischen stickstoffhaltigen Stoffen lebende gemeine Kopfschimmel, Mucor mucedo Fig. 114, der gewöhnlichste.

Das Mycelium desselben tritt in Form eines weißen Überzuges auf, aus welchem sich haardicke Fruchthyphen aufrecht über die Oberfläche erheben, deren Spitze zu kugelförmigen Sporangien anschwillt. In kurzer Zeit sind dieselben zur Reife gelangt und unter Zerspringen der Fruchthaut besonders im Wasser treten unzählige, eiförmige Sporen in Freiheit, welche nach kurzer Ruhepause zu keimen beginnen und Myceläste mit neuen Fruchtträgern bilden. Neben diesen ungeschlechtlich erzeugten Sporangien kommt auch eine geschlechtliche Fortpflanzung durch Bildung einer Zygospore vor. Diese erfolgt in der Weise, daß an dem Ende zweier auf einander zuwachsender und sich bald berührender Myceläste je eine Zelle abgeschnürt wird, deren Inhalt sich nach Resorption der Scheidewände vereinigt.

Die so entstandene Kopulationszelle oder Zygospore vergrößert sich schnell und bekommt eine dicke, mit zahlreichen faltigen Protuberanzen versehene Wandung. Nach längerer Ruhepause keimt diese Zygospore und das neu sich entwickelnde Mycelium kann dann wieder einen Fruchtträger mit ungeschlechtlichen Sporangien hervorbringen.

Digitized by Google

Etwas anders als bei Mucor liegen die Verhältnisse bei Aspergillus, dessen gewöhnlichste Art der grüne Kolbenschimmel, Aspergillus glaucus, Fig. 115, auf eingemachten Früchten oder sonstigen zuckerreichen Nahrungs- und Futtermitteln als ungebetener Gast sich einfindet. Derselbe erscheint als flockiger Überzug, dessen Mycelium mit kleinen graugrünen, staubigen Köpfchen über und über bedeckt ist.

Auch bei diesem Pilze entsendet das Mycel aufrecht stehende Conidienträger, deren freies Ende kugelig anschwillt. Aus der obern Hälfte der Kugel sprossen in großer Anzahl dicht neben einander stehende, strahlig divergierende, zapfenförmige Ausstülpungen hervor, welche nach und nach lange Ketten von breit eiförmigen Sporen oder Conidien bilden.

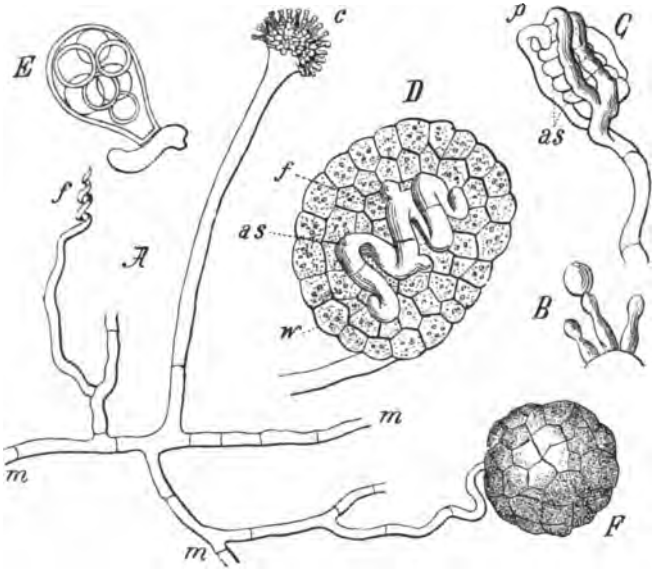


Fig. 115. Kolbenschimmel, Aspergillus glaucus.
A Mycelium m m m mit einem Conidienträger c und einem jungen Eurotium-Perithecium F. Vergr. 190. B Kolbenförmiges Ende des Conidienträgers mit einigen Basidien, die Sporenabschnürung zeigend. Vergr. 250. C und D Entwickelung der Eurotium-Perithecien. E ein Askus mit Sporen aus einem Perithecium. Vergr. 600.

Den Anfang der geschlechtlichen Fortpflanzung stellt das Organ f dar; es sind dieses korkzieherartig gewundene Äste, deren Windungen bald infolge näheren Zusammenwachsens eine hohle Schraube bilden. An der untersten Windung dieses Organes entsteht das Pollinodium, welches in dem Askogon emporwachsend mit seiner Spitze der obersten Windung sich dicht anlegt. Nachdem durch Verschmelzung der beiden Geschlechtszellen eine Befruchtung eingetreten ist, umhüllt sich das Askogon mit einer Schicht polygonaler Zellen. Bald darauf treten in dem schraubenförmigen Gebilde des Askogons zahlreiche keulige Ausstülpungen auf, welche sich verzweigen und dicke, kurzkeulige Asci mit 8 Sporen entwickeln.

Bei der Reife lösen sich die Schlauchmembrane und nun liegen die Sporen in Gestalt biconvexer Linsen und an der Kante mit einer Ringfurche versehen frei in dem brüchigen, äußerlich von einer schwefelgelben, harzartigen Masse bedeckten Perithecium.

Diese Askosporen erzeugen bei ihrer Keimung ein Mycelium, das zunächst Conidien und weiterhin wieder Perithecien entwickelt.

Digitized by Google

In ähnlicher Weise kommt bei dem gemeinsten aller Schimmelpilze, dem graugrünen Pinselschimmel, Penicillium glaucum, Fig. 116, eine ungeschlechtliche und geschlechtliche Fortpflanzung zu stande. Derselbe sendet von seinem reich verästelten cylindrischen, häufig anastomosierenden Mycelium aufrechte, durch Querwände geteilte Fruchtträger, welche an ihrem oberen Ende einen Büschel pfriemenförmiger Endästchen bilden.

Jedes dieser Ästchen schnürt eine lange Reihe von Conidien ab, welche durch ihr Abfallen den Penicilliumlagern das bekannte blaugrüne Aussehen geben.

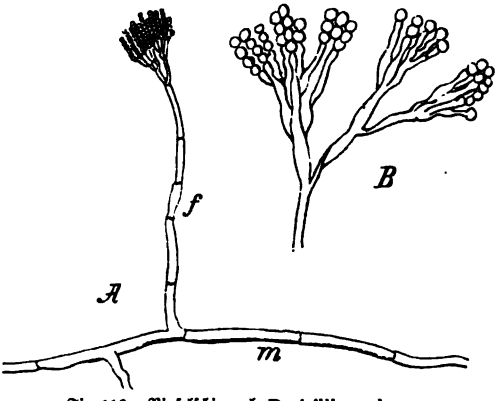


Fig. 116. Pinselschimmel, Penicillium glaucum.
A ein Conidienträger f aus einer Mycelhyphe m entspringend. B das pinselförmig verzweigte Ende der Fruchthyphe mit den Sporenketten auf den Zweigenden.

Die geschlechtliche Fortpflanzung des Penicillium glaucum kommt ähnlich wie bei Aspergillus durch Befruchtung eines weiblichen Askogons durch das männliche Pollinodium zu stande.

Spaltpilze.

Bei der Untersuchung der Futtermittel, nach S. 239, besonders bei Entscheidung der Frage, ob ein Futtermittel rein oder verdorben ist, spielen auch die weit und zahlreich verbreiteten Bakterien eine nicht geringe Rolle. Als Bakterien bezeichnet man ganz allgemein selbständige, einzellige chlorophyllfreie Lebewesen, deren Fortpflanzung entweder durch bloße Teilung des Individuums oder auch durch Bildung von Dauersporen erfolgt. Je nach ihrer Gestalt unterscheidet man nebenstehende Formen Fig. 117 S. 341.

Nach der Art des Verbandes oder Nichtverbandes ist zu unterscheiden zwischen solchen Formen, deren genetische Verbindung und Anordnung nach der successiven Zweiteilung erhalten bleibt, und anderen, bei denen sie getrennt oder verschoben wird. Bleiben die durch Teilung neuentstandenen Bakterien in Verbindung, so entstehen, je nachdem die Teilung nach derselben oder wechselnden Richtungen erfolgt, Fäden, Schrauben, Ketten, Häutchen, Haufen, würfelförmige Gebilde 2c. Neben diesen Erscheinungen des genetischen Verbandes und mit ihnen mannigfach kombiniert, treten Reihen von Gruppierungen auf, welche ihre Ursache haben in der Cohäsion und sonstigen spezifischen Eigentümlichkeiten, ferner in der Bildung von

Digitized by Google

Gallertmembranen, welche häufig die Bakterienkolonieen zu kompakten Gallertmassen zusammenhalten und in diesem Falle als Zoogloea bezeichnet werden.

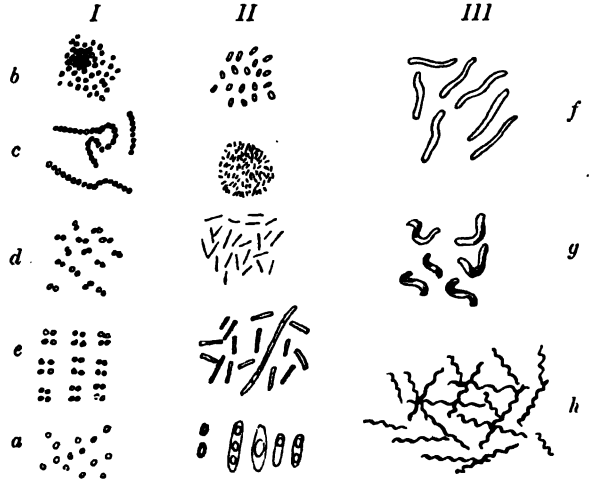


Fig. 117.

I Kokken. a Mikrokokkus, b Staphylokokkus, c Streptokokkus, d Diplokokkus, eine zu 2 zusammenhängende Form, e Merismopodia, doppeltpaarige Anordnung. II Verschiedene (Stäbchen-) Bakterien und Bacillen. III Schraubenbakterien. f Spirillum, g Vibrio, h Spirochaete.

Mit der Feststellung dieser Bakterienformen hat man aber meistens für die Frage, ob und wie dieselben etwa schädlich wirken, nichts gewonnen.

In manchen Fällen erzeugen die Bakterien ptomainartige, giftige Stoffe und kann auf diese die chemische Untersuchung[74]) gerichtet werden. Wenn es sich jedoch um die Frage handelt, ob durch ein Futtermittel irgend ein spez. Krankheitskeim (z. B. für Milzbrand 2c.) verbreitet ist, dann sind ebenso schwierige als zeitraubende, eingehende bakteriologische Untersuchungen, Reinkulturen der einzelnen Bakterienformen 2c. erforderlich und empfiehlt sich unter allen Umständen, die Entscheidung solcher Fragen einem geübten Bakteriologen von Fach zu überlassen.

Weit einfacher und sicherer ist der Nachweis der auch zu den Spaltpilzen gehörenden Säure-Gährungspilze, welche ebenfalls nicht selten in den Futtermitteln vorzukommen pflegen. Es sind dieses für die entweder auf natürlichem oder künstlichem Wege gesäuerten Futtermittel:

Der Essigsäurepilz, Mycoderma aceti, Fig. 118, der Buttersäurepilz, Clostridium butyricum, Fig. 119 und der Milchsäurebacillus.

Die vorstehenden Spaltpilze, welche gewisse organische Körper in der Weise zersetzen, daß die Umsetzungsprodukte eine saure Beschaffenheit

---

[74]) Vergl. hierüber die neuesten Lehrbücher über Ausmittelung der Gifte und des Verfassers demnächst erscheinende 3. Aufl. der „Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel. II. Band.

Digitized by Google

annehmen, gehören zu der Abteilung der Säurebildner oder acidogenen Bakterien.

Es ist eine bekannte Thatsache, daß Wein und Bier an der Luft mit der Zeit sauer werden. Der durch alkoholische Gährung erzeugte Weingeist wird durch saure Gährung in Essigsäure verwandelt. Der Spaltpilz, welcher dieses bewirkt, ist die Essigmutter oder Mycoderma aceti, eine kaum 1 Mikromm. breite und etwa doppelt so lange Bakterie, Fig. 118; er sammelt sich als schleimige Masse an der Oberfläche der alkoholischen Flüssigkeit an und überträgt den Sauerstoff der Luft an den Alkohol.

Dieselbe Zuckerlösung, welche unter der Einwirkung der Hefepilze der Alkoholgährung fähig ist, geht unter dem Einfluß des Milchsäurepilzes, Bacterium lacticum, in Milchsäuregährung über. Dieser, ebenfalls ein Spaltpilz, spielt bei

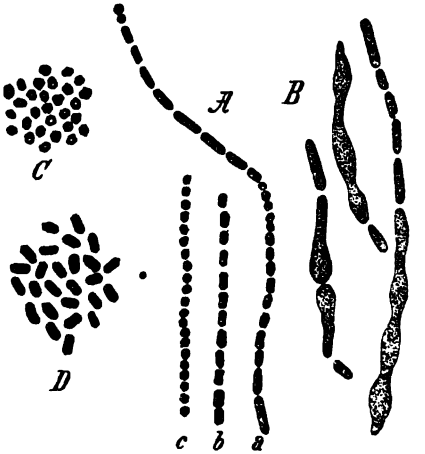


Fig. 118. Essigsäure-Pilz.
A normale Fadenzustände, bei a in Langstäben, Kurzstäben und Kokken, bei b in Kurzstäben, die in Zweiteilung begriffen sind, bei c in Kokken gegliedert. B Fäden mit abnormen, stark bauchigen Gliedern (Involutionsformen). C Kokkenhaufen. D Stäbchenhaufen.

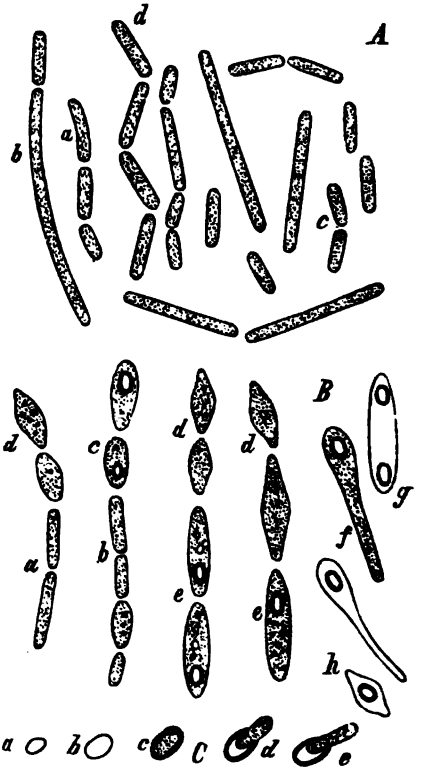


Fig. 119. Buttersäure-Pilz.
A vegetative Zustände; a und b vibrionenartig gekrümmte Stäbchen und Fäden, c Kurzstäbchen, d Langstäbchen. B Dauersporenbildung; b und d Stäbchen vor, c und e während, f, g und h nach der Dauersporenbildung, a im vegetativen Zustande befindliche Stäbchen; c Sporen von ellipsoidischer, d und h von citronenförmiger, e und g von spindeliger, f von kaulquappenartiger Form. C Keimung der Dauersporen; a bis c Anschwellung und Differenzierung der Membran in Exo- und Endosporium, d und e Austritt des Keims aus dem polaren Riß der Spore.

der Einsäuerung des Futters und bei der Selbsterhitzung desselben eine bedeutungsvolle Rolle. In gleicher Weise beruht auf seiner Thätigkeit das Sauerwerden der Milch, also die Überführung des Milchzuckers in Milchsäure.

Weniger erwünscht ist die Wirkung des Spaltpilzes, welcher die Zuckerarten unter Freiwerden von Kohlensäure und Wasser in die flüchtige, übel-

Digitized by Google

riechende Buttersäure umbildet und auf diese Weise die Butter ranzig macht, wenn die der Butter anhaftenden Milchteilchen nicht ausgewaschen waren. Diese Buttersäuregährung tritt auch bei eingesäuerten Diffusionsrückständen nicht selten auf, wenn bei energischer Gährung die Temperatur über 28° C. sich steigert.

Der Pilz der Buttersäuregährung, Clostridium butyricum, oder Bacillus amylobacter, Fig. 119, ist ein langer stäbchenförmiger Bacillus, welcher anfangs in der Regel lebhaft beweglich ist und mit Cilien an jedem Ende versehen in der Flüssigkeit umherschwärmt. Die Formentwicklung dieses Bacillus erfolgt bei Ausschluß von Sauerstoff am energischsten. Bei Zutritt von Sauerstoff wächst derselbe zu zahllosen Fäden aus, welche sich zu schwimmenden Häuten verfilzen, in deren Gliedern zahllose eirunde weiße, bis rötliche Dauersporen sich entwickeln.

Einige in verdorbenen Futtermitteln vorkommende tierische Schmarotzer.

Unter den tierischen Schmarotzern, welche ein Verderben bzw. eine Beschädigung der Futtermittel beim Aufbewahren derselben verursachen, ist zu nennen der schwarze Kornwurm, Calandra granaria Fig. 120.

Puppe. Käfer. Larve und Käfer an Gerstenkörner (kaum vergrößert).

Fig. 120.

Der schwarze Kornwurm tritt im Korn und Mehl vorwiegend bei Aufbewahrung auf feuchten, dumpfigen Lagerräumen auf. Er ist ein kaum 4 mm langer, einfarbig brauner, mit punktiertem Halsschild und gestreift punktierten Flügeldecken versehener Käfer. Das Weibchen bohrt mit seinem Rüssel ein Loch in die Körner und legt in jedes derselben nur ein Ei, aus dem eine weißliche, nackte, beinlose Larve mit braunem Kopfe auskriecht, welche den Inhalt des Kornes ausfrißt und sich in der leeren Hülse verpuppt.

Man will bemerkt haben, daß das mit dem Kornwurm und seinen Larven stark verunreinigte Getreide nach dem Verfüttern besonders bei Pferden Brustkrankheiten, heftige Entzündung und Schwellung der Bronchialschleimhäute hervorgerufen hat und sogar den Tod von Tieren zur Folge gehabt haben soll.

Die schädlichen Folgen solchen Getreides sollen fast ganz aufgehoben werden, wenn man dasselbe vor dem Verfüttern dörrt, tüchtig mit Wasser wäscht und nun im feuchten Zustande verfüttert.

Zur Verhütung einer starken Vermehrung genügt es in den meisten Fällen, das auf dem Speicher lagernde Getreide durch häufiges Umschaufeln tüchtig zu durchlüften und nach halbjährlicher völliger Entleerung der Lagerplätze diese von alten Getreideresten gründlich zu säubern und die Wände hin und wieder mit Chlorkalklösung zu tünchen.

Digitized by Google

Ferner muß hier die im Heu selten fehlende Milbe (Heumilbe), Acarus foenarius, Fig. 121, erwähnt werden, weil nach Verfüttern eines mit dieser Milbe stark durchsetzten Heues besonders bei Pferden Magen- und Darmkatarrhe und selbst tödliche Darmentzündungen auftreten sollen.

Es finden sich diese Milben ausgewachsen und als Larven vornehmlich in altem, lange und feucht gelagertem und meist auch durch Schimmelpilze verdorbenem Heu. Für das bloße Auge kaum sichtbar zeigt die Milbe bei 75facher Vergrößerung einen weißlichen, weichhäutigen, mit gefiederten Borsten bedeckten ovalen Rumpf, einen sehr beweglichen, schnabelartig schief nach abwärts gerichteten Kopf und 8 in 2 Vorder- und 2 Hinterpaare getrennte, bräunliche, stark mit Borsten besetzte Beine, welche ein kegelförmiges, langes Endglied mit Haftscheibe und Krallen tragen. Da ein mit dieser

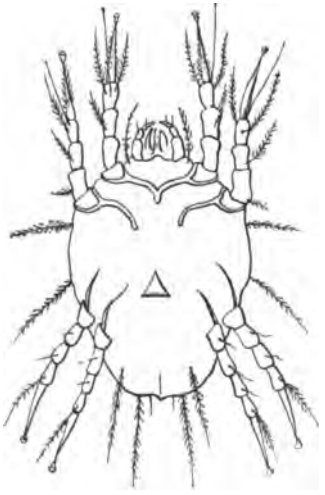


Fig. 121. Heumilbe.

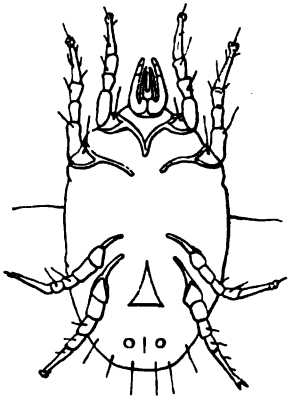


Fig. 122. Mehlmilbe.

Vergr. 75.

Milbe stark verunreinigtes Heu stets außerordentlich mit Pilzen und Bakterien durchsetzt ist, deren Schädlichkeit außer Frage steht, so ist es fraglich, ob der Milbe an sich die beobachtete schädliche Wirkung zugeschrieben werden darf. Jedenfalls steht fest, daß die Milbe auch in gutem, frischem Heu kaum jemals fehlt.

Die der Heumilbe sehr nahe verwandte Mehl- oder Käsemilbe, Acarus Siro, Fig. 122, welche sich oft in altem, schlecht aufbewahrtem Mehl, in feuchter Kleie und Schrot ansiedelt, steht wie jene nur im Verdacht, Magen- und Darmkatarrhe bei Tieren veranlaßt zu haben; jedenfalls sind direkte Beweise für ihre Schädlichkeit nicht erbracht. Selbstverständlich ist die Verwendung einer mit Milben stark behafteten Kleie 2c. für Fütterungszwecke nicht ratsam, da ein so beschaffener Futterstoff den Charakter der Verdorbenheit trägt und eine Brutstelle aller möglichen Schimmelpilze und Fäulnisbakterien bildet.

Digitized by Google

D. Geldwertsberechnung der Futtermittel und Minderwertsberechnung bei Mindergehalt.

Der Futtergeldwert der Futtermittel ist vorwiegend durch den Gehalt der drei Nährstoffgruppen: Protein, Fett und N-freie Extraktstoffe (oder Kohlehydrate) bedingt. Zwar besitzen die Futtermittel je nach dem Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali gleichzeitig einen Düngergeldwert, indes kann dieser außer acht gelassen werden, weil sich derselbe in den einzelnen Wirtschaften außerordentlich verschieden gestaltet.

Für die Frage des Futtergeldwertes können nur Futtermittel von gleichartiger Beschaffenheit und Konstitution, besonders was den Grad der Verdaulichkeit anbelangt, in Betracht gezogen werden.

Diese gleichartige Beschaffenheit trifft im großen und ganzen nur für die gewerblichen Abfälle, die sog. Kraftfuttermittel zu; denn in ihnen sind die Nährstoffe in wesentlich gleichem Grade der Verdaulichkeit enthalten. Auch wird durchweg nur für diese als die gangbarsten Handelswaren eine Futtergeldwertsberechnung verlangt; für die in den Wirtschaften selbst producierten Futtermittel (Rauhfutter, Wurzelgewächse ꝛc.) läßt sich bei den großen Schwankungen der Produktionskosten kein allgemein gültiger Futtergeldwert aufstellen.

Der Futtergeldwert der Handels- oder Kraftfuttermittel ist selbstverständlich von den jeweiligen Marktpreisen bedingt, aber das nicht allein, sondern auch das Wertsverhältnis zwischen Protein, Fett und N-freien Extraktstoffen schwankt je nach den Marktpreisen. Denn offenbar werden diese 3 Nährstoffe nicht gleich hoch bezahlt, da an sich die protein- und fettreichen Handelsfuttermitel schon nach ihrem spärlicheren Vorkommen und ihrer größeren Bedeutung für die Ernährung höher im Preise stehen, als die an N-freien Extraktstoffen reichen Futtermittel; es ist daher einleuchtend, daß das Protein und Fett gegenüber den N-freien Extraktstoffen einen um so höheren Wert besitzt, je höher der Marktpreis der protein- und fettreichen Futtermittel gegenüber den an N-freien Extraktstoffen reichen ist und umgekehrt. Thatsächlich haben vielfache Berechnungen des Verfassers nach der Methode der kleinsten Quadrate[75]) ergeben, daß im Mittel von 18 bzw. 22 der gangbarsten Kraftfuttermittel das Wertsverhältnis zwischen Protein : Fett : N-freien Extraktstoffen wie folgt schwankte:

	Absolute mittlere Werte			Wertsverhältnis (rund)
	Protein x	Fett y	N-freie Extraktstoffe z	x : y : z
1. Nach den Mittelpreisen in den Jahren 1874 bis 1878	0,335	0,332	0,109	3,0 : 3,0 : 1,0
2. Nach den Mittelpreisen von 1878/79	0,301	0,316	0,086	3,5 : 3,7 : 1,0
3. Nach den mittleren Herbstpreisen 1879 nach Einführung des Zolltarifs	0,270	0,244	0,121	2,2 : 2,0 : 1,0
4. II. Halbjahr 1882	0,312	0,175	0,117	2,6 : 1,5 : 1,0
5. I. „ 1883	0,310	0,148	0,121	2,6 : 1,2 : 1,0
6. II. „ 1883	0,292	0,150	0,139	2,1 : 1,1 : 1,0
7. I. „ 1884	0,292	0,142	0,139	2,1 : 1,0 : 1,0
8. II. „ 1884	0,280	0,157	0,134	2,1 : 1,2 : 1,0
9. I. „ 1885	0,277	0,161	0,128	2,1 : 1,3 : 1,0
Mittel der letzten 6 Halbjahre	0,294	0,156	0,125	2,3 : 1,3 : 1,0
Gesamtmittel der 9 Berechnungen	0,294	0,203	0,121	2,5 : 1,7 : 1,0

[75]) Vergl. Preuß. Landw. Jahrbücher 1880, S. 805. 1883, S. 849. 1887, S. 281.

Digitized by Google
LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Das Wertsverhältnis von Protein : Fett : N-freien Extraktstoffen ist im allgemeinen um so höher, je theuerer die Ölkuchen gegenüber den Kleien- und Mehlabfällen sind; es muß deshalb von Zeit zu Zeit besonders ermittelt werden. Nach den augenblicklichen Preisen stellt sich das Wertsverhältnis von Protein : Fett : N-freien Extraktstoffen etwa wie 3 : 2 : 1 heraus.

Um auf Grund dieses Wertsverhältnisses den Futtergeldwert von Futtermitteln zu berechnen und die Frage zu beantworten, welches der angebotenen Futtermittel das preiswürdigste ist, multipliciert man den Proteingehalt mit 3, den an Fett mit 2, den an N-freien Extraktstoffen mit 1, addiert die einzelnen Futterwerteinheiten und dividiert mit der Gesamtsumme dieser in den verlangten Preis, um den Preis der Futterwerteinheit zu finden.

Ist z. B. die Wahl zwischen Raps- und Erdnußkuchen mit folgendem Garantie-Gehalt und Preise:

	Wasser %	Protein %	Fett %	N-freie Extraktstoffe %	Holzfaser %	Asche %	Preis pro 100 kg Mark
Rapskuchen .	11,2	31,1	9,9	29,2	11,2	7,4	14,50
Erdnußkuchen .	11,2	45,5	7,5	25,6	5,6	4,6	15,10

so ergiebt sich:

	Rapskuchen
Protein	31,1 × 3 = 93,3
Fett	9,9 × 2 = 19,8
N-freie Extraktstoffe	29,2 × 1 = 29,2
Summe der Futterwerteinheiten	142,3
	Erdnußkuchen
Protein	45,5 × 3 = 136,5
Fett	7,5 × 2 = 15,0
N-freie Extraktstoffe	25,6 × 1 = 25,6
Summe der Futterwerteinheiten	177,1

Demnach kostet 1 Futterwerteinheit:

$$\text{Rapskuchen} = \frac{14{,}50}{142{,}3} = 10{,}2 \text{ Pfge., Erdnußkuchen } \frac{15{,}10}{177{,}1} = 8{,}5 \text{ Pfge;}$$

es sind also die Erdnußkuchen nicht unerheblich preiswürdiger als Rapskuchen.

Hier ist dieser Vergleich unbedingt zulässig, weil beide Futtermittel von ähnlicher Konstitution und Nährwirkung sind. Weniger zulässig ist bei der verschiedenen Konstitution ein Vergleich zwischen den Ölkuchen und Kleien; auch legt die eine Wirtschaft nur Wert auf Ankauf von Protein und Fett, eine andere nur Wert auf Ankauf von N-freien Extraktstoffen; im ersteren Falle sind daher die N-freien Extraktstoffe, in letzterem Protein und Fett eine wertlose Beigabe. Indes bilden derartige Fälle Ausnahmen und lassen sich die 3 Nährstoffe in den Handelsfuttermitteln einmal nicht trennen. Wer nur Protein und Fett zu kaufen wünscht, der wird von selbst seine Wahl zwischen den an diesen Bestandteilen reichen Futtermitteln treffen und wer nur N-freie Extraktstoffe zu erhalten wünscht, der wird selbstverständlich unter den hieran reichen Futtermitteln wählen.

Es behält darum ein mittleres Wertsverhältnis zwischen den 3 Nährstoffen seine volle Bedeutung, wenngleich zugegeben werden muß, daß die Ermittelung desselben aus den Preisen und der Zusammensetzung der gangbarsten Handelsfuttermittel bis jetzt noch mit manchen Mängeln behaftet ist; denn abgesehen davon, daß es schwer hält, wirkliche mittlere Marktpreise zu erlangen, muß auch unter den Futtermitteln eine nahezu gleiche Anzahl von je an Protein, an Fett und an N-freien Extraktstoffen reichen Futtermitteln zur Berechnung herangezogen werden, um ein brauchbares wahrscheinliches Wertsverhältnis von Protein : Fett : N-freien Extraktstoffen zu erhalten.

Digitized by Google

Nehmen wir aber das obige Wertsverhältnis als das wahrscheinlichrichtigste an, so ist im Falle einer **Minderlieferung** die Berechnung der Größe der Rückvergütung oder Preisermäßigung eine einfache; sind z. B. für einen Erdnußkuchen bei einem vereinbarten Preise von 15,10 M. pro 100 kg:

	Protein %	Fett %	N-freie Extraktstoffe %
garantiert	45,5	7,5	25,6
geliefert nur	42,7	6,8	29,0

so berechnet sich wie oben:

	Nach der Garantie:
Protein	45,5 × 3 = 136,5
Fett	7,5 × 2 = 15,0
N-freie Extraktstoffe	25,6 × 1 = 25,6
Summe der Futterwerteinheiten	177,1
	Nach der Lieferung:
Protein	42,7 × 3 = 128,1
Fett	6,8 × 2 = 13,6
N-freie Extraktstoffe	29,0 × 1 = 29,0
Summe der Futterwerteinheiten	170,7

es fehlen daher an der Garantie 6,4 Futterwerteinheiten; da nach der Garantie eine Futterwerteinheit $\frac{15{,}10}{177{,}1} = 8{,}5$ Pfge. kostet, so beträgt der Mindergeldwert der gelieferten Ware $8{,}5 \times 6{,}4 = 54$ Pfge. pro 100 kg.

Seit einigen Jahren pflegt bei den Ölkuchen nur die Summe von Protein + Fett garantiert zu werden; dieses ist leider ein Mißbrauch geworden und sollte von den Landwirten nicht angenommen werden, weil Protein und Fett auf Grund der Marktpreise nicht gleich hoch bezahlt werden und die Schwankungen bei einem und demselben Ölkuchen bei Protein und Fett je 4% und mehr betragen können. Ist jedoch nur für die Summe an Protein + Fett Garantie geleistet, so kann auch nur diese als Grundlage der Minderwertsberechnung in Mankofällen dienen. Sind z. B. für ein Baumwollsaatmehl 59% Protein und Fett garantiert und ein Preis von 15,50 M. pro 100 kg vereinbart, so kostet 1 kg Protein + Fett $\frac{15{,}50}{59} = 0{,}263$ M.

Sind statt der 59% nur 56,5% Protein und Fett geliefert, so sind diese $0{,}263 \times 56{,}5 = 14{,}86$ M. wert; es kann daher $15{,}50 - 14{,}86 = 0{,}64$ M. pro 100 kg vom vereinbarten Preise abgezogen bzw. zurückgefordert werden.

Wenn sich, wie häufig, die Lieferanten eine „Latitüde" ausbedungen haben, so ist diese zu berücksichtigen.

Lautet z. B. die Garantie für Erdnußkuchen auf 55% Protein + Fett bei einer ausbedungenen Latitüde von 2% (d. h. pro 100 dieser Nährstoffe), so braucht keine Bonifikation einzutreten, wenn 53,9% Protein + Fett in der gelieferten Ware gefunden worden sind; hat die Analyse aber nur 53,4% Protein + Fett ergeben, so muß für den vollen Mindergehalt Rückvergütung geleistet werden.

Richtiger aber ist, bei Kaufabschlüssen für jeden einzelnen Nährstoff eine feste Garantie zu verlangen und ein Wertsverhältnis zwischen den 3 Nährstoffen zu vereinbaren mit der Maßgabe, daß bis zu einer gewissen Grenze das Minus an den Werteinheiten des einen Bestandteiles durch ein Plus an den Werteinheiten des anderen Bestandteiles wie oben ausgeglichen werden darf.

Digitized by Google

Milch und Molkereiprodukte.

Untersuchung der Vollmilch.

Die Zusammensetzung der Kuhmilch, welche hier fast ausschließlich in Betracht kommt, schwankt nach 793 Analysen zwischen folgenden Grenzen:

	Spez. Gew.	Wasser %	Casein %	Albumin %	Fett %	Milchzucker %	Salze %
Minimum:	1,0264	80,32	1,79	0,25	1,67	2,11	0,35
Maximum:	1,0370	90,69	6,29	1,44	6,47	6,12	1,21
Mittel:	1,0316	87,17	3,02	0,53	3,69	4,88	0,71

Die Extremzahlen bilden jedoch Ausnahmefälle, welche durch Abnormität sei es der Individualität oder des Futters bedingt sind.

Unter normalen Verhältnissen schwankt die Milch innerhalb viel engerer Grenzen.

Zur Untersuchung einer Milch auf Reinheit bzw. Feststellung des in derselben enthaltenen Fettes sind für Molkereien und zur Marktkontrolle folgende als Schnellmethoden zu bezeichnende Verfahren zu empfehlen.

Schnellmethoden.

1. Die Quevenne-Müller'sche Milchwage oder das Laktodensimeter.

Das Laktodensimeter Fig. 123 S. 349 ist ein Aräometer, auf welchem beim Eintauchen in die Milch das spez. Gewicht derselben sich direkt ablesen läßt. An der Spindel befinden sich nur die 2te und 3te Decimalstelle, welche die sog. Milchgrade bedeuten. Durch Vorsetzung der Zahlen 1,0 bezeichnen dieselben das eigentliche spez. Gewicht, so daß beispielsweise 31 Milchgrade gleichbedeutend sind mit dem spez. Gewicht 1,031. Für Vollmilch oder ganze Milch fällt das spez. Gewicht in die Grenzen 29—34 (also 1,029—1,034); es beträgt im Mittel etwa 1,0315 oder 31,5 Grad.

Die auf der rechten Seite der Spindel beigefügte Skala soll annähernd den etwaigen Procentgehalt des zugesetzten Wassers zur Vollmilch angeben. Fällt z. B. das spez. Gewicht in die Grenzen 26—29 (1,026—1,029), so kann man einen Zusatz von $^1/_{10}$ Wasser d. h. von 10 Proc. annehmen ꝛc. Da sich das spez. Gewicht mit der Temperatur ändert, so muß die zu untersuchende Milch auf die Temperatur von 15° C. gebracht werden, da die Instrumente durchweg auf diese Temperatur eingestellt sind.

Chr. Müller hat eine Tabelle angefertigt, aus der man die über oder unter 15° C. ermittelten Zahlen auf das wirkliche spez. Gewicht bei 15° C. direkt ablesen kann (vgl. Tabelle VIII No. 1 und 2 am Schluß).

Digitized by Google

Die Quevenne-Müller'sche Milchwage ist auch gleichzeitig für Untersuchung der **abgerahmten** Milch eingerichtet. Die Zahlen für einen etwaigen Wasserzusatz finden sich an der linken Seite der Skala.

Wenn eine Milch durch Abrahmen das spez. leichtere Fett verliert, so nimmt die des Fettes beraubte sog. blaue Milch oder Magermilch ein höheres spez. Gewicht an; dasselbe schwankt im allgemeinen zwischen 1,0325 bis 1,037. Die Reinheitsgrade für abgerahmte Milch liegen daher niedriger als die für reine Vollmilch.

Wenn das spez. Gewicht irgend einer zu untersuchenden Milch zwischen 1,029—1,033 (also 29—33°) liegt, so bedeutet das für ganze Milch Reinheit, für abgerahmte dagegen einen Zusatz von $^1/_{10}$ Wasser oder von 10 Proc. 2c.

Es ist daher sehr leicht möglich, eine durch Abrahmung spez. schwerer gewordene Milch durch Zusatz von Wasser auf das normale Gewicht der ursprünglichen Vollmilch zu bringen.

Die Bestimmung des spez. Gewichtes allein giebt demnach noch keinen hinreichenden Beweis für die Reinheit der Milch; es muß gleichzeitig der Fettgehalt ermittelt werden.

Anm. Die Bestimmung des spez. Gewichtes bzw. die Messung mit dem Laktodensimeter soll nicht in ganz frischer Milch vorgenommen werden, weil dieselbe nach dem Melken sei es infolge Quellens des Caseïns, sei es infolge allmählichen Erstarrens des Fettes eine geringe Verdichtung erfährt. Wenn daher frisch gemolkene Stallmilch zur Untersuchung gelangt, so soll die Bestimmung des spez. Gewichtes der Milch am folgenden Tage wiederholt werden.

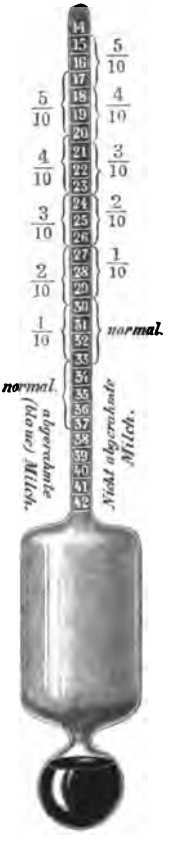


Fig. 123. Quevenne's Senkwage.

2. Das Cremometer von Chevallier.

Zur annähernden Bestimmung des Fettes in der Milch dient in der Praxis das Cremometer von Chevallier (Fig. 124 S. 350). Dasselbe ist ein Cylinder von etwa 25 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, welcher in 10 Teile geteilt, bis zum Nullpunkt 100 cc Milch faßt. Der Raum von 0—50 enthält weitere Teilstriche, von denen jeder 1 cc bedeutet.

Man füllt diesen Cylinder bis zum Nullpunkt mit der gut gemischten Milch und läßt dieselbe bei Kellertemperatur 24 Stunden stehen, worauf man nachsieht, wie viel Raumteile Rahm sich oben gebildet haben.

Gute Vollmilch soll eine Rahmschicht von 10—14 Proc. bilden; halb abgerahmte soll 6—8 Proc. haben.

Von Wichtigkeit ist es ferner, die im Cremometer zurückbleibende abgerahmte Milch auf ihr spez. Gewicht zu untersuchen, um durch Vergleichung desselben mit dem der ursprünglichen Milch unter Berücksichtigung der gewonnenen Rahmschicht beurteilen zu können, ob die Milch ursprünglich rein oder mit Wasser oder abgerahmter Milch versetzt war.

Digitized by Google

Die reiner Vollmilch entsprechende abgerahmte Milch muß ein um 0,02—0,035 höheres spez. Gewicht oder 2—3½ Grad mehr zeigen als die ursprüngliche Milch.

Hat die abgerahmte Milch nicht um so viel höhere Grade und liegt der Rahmgehalt der ursprünglichen Milch zwischen 8—10 Proc., so kann der Milch vorher bereits halb abgerahmte Milch zugesetzt sein. Zeigt die abgerahmte Milch aber nur 0,015—0,02 höheres spez. Gewicht oder 1,5 bis 2,0 Grad mehr als die ursprüngliche Milch, und liegt der Rahmgehalt unter 6 oder zwischen 6—8 Proc., so ist ein Zusatz von ganz abgerahmter Milch anzunehmen.

Ist das spez. Gewicht der abgerahmten Milch gleich oder fast gleich (1° Differenz) der ursprünglichen Milch und bildet sich nur eine geringe Rahmschicht, so ist letztere nicht nur halb abgerahmt gewesen, sondern hat auch einen Zusatz von Wasser erfahren.

Fig. 124. Cremometer von Chevallier.

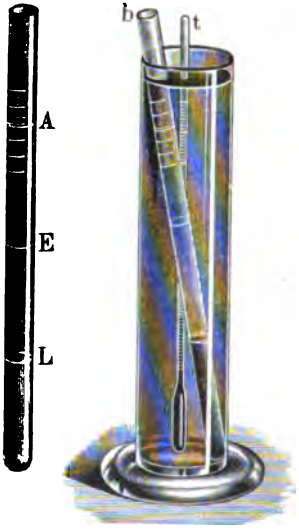


Fig. 125. Laktobutyrometer.

Anm. Auf das Alkali-Cremometer von Quesneville[1]), welches auf der Aufrahmung der Milch unter Zusatz von Alkalilauge und Erwärmen beruht, und auf das Verfahren von Short[2]), welcher die Milch mit Alkali erwärmt, bis alles Fett verseift ist, dann die Fettsäuren durch Schwefelsäure abscheidet und diese abgeschiedene Schicht Fettsäuren mißt, will ich hier nur verweisen.

3. Das Laktobutyrometer von Marchand (verbessert von Salleron, sowie von Tollens und Schmidt[3]).

Das Laktobutyrometer (Fig. 125) besteht aus einer engen Glasröhre, welche in je 10 cc von 0—30 cc geteilt ist. Der Teil der Röhre zwischen 20 und 30 ist wiederum

[1]) Milchztg. 1885. Nr. 19. S. 289.
[2]) Vergl. O. Reitmar in Zeitschr. f. angew. Chem. 1889. S. 288.
[3]) Journ. f. Landw. 1878. S. 361.

Digitized by Google

in $^1/_{10}$ cc geteilt. Man füllt in dieselbe nach tüchtigem Mischen der zu untersuchenden Milch bis zum Teilstrich 10 (also 10 cc, in der Figur bis L) Milch, dann entweder einige Tropfen (2—3) Natronlauge (Marchand) oder 3—5 Tropfen Essigsäure (Tollens und Schmidt) und bis zum 20ten Teilstrich (oder E) 10 cc Äther. Jetzt wird gehörig und so lange geschüttelt, bis das Ganze eine gleichmäßige Masse bildet und der Äther nach einigem Stehen sich nicht mehr von der Milch trennt. Der Zusatz von Natronlauge oder Essigsäure hat den Zweck, die Lösung des Milchfettes in Äther zu beschleunigen. Nach gehörigem Schütteln mit Äther werden 10 cc Alkohol (90—92° Tr.) bis zum Teilstrich 30 (oder A) zugesetzt und abermals geschüttelt. Durch den Zusatz von Alkohol wird das Fett wiederum aus der ätherischen Lösung ausgeschieden und sammelt sich, wenn jetzt die Glasröhre in den mit Wasser von 40° C. gefüllten Blechcylinder gesetzt wird, in kurzer Zeit als flüssige, ätherhaltige Ölschicht über der Flüssigkeitsmasse. Letztere besteht aus einer klaren Flüssigkeit und ausgeschiedenem, geronnenem Caseïn, das sich unten am Boden ansammelt.

Aus der Höhe der Öl- (bzw. Fett-) Schicht, die man in $^1/_{10}$ cc an der calibrierten Glasröhre einfach abliest, ermißt man den Fettgehalt.

B. Tollens und Fr. Schmidt haben (l. c.) eine Tabelle entworfen, welche die den abgeschiedenen und abgelesenen $^1/_{10}$ cc Ätherfettlösung entsprechenden Fettprocente (in 100 cc Milch) direkt angiebt.

Diese Tabelle befindet sich am Schluß unter Hülfstabellen Nr. IX.

4. Aräometrische Fettbestimmungsmethode von Fr. Soxhlet.

Dieselbe gründet sich auf folgendem Prinzip: Schüttelt man eine bestimmte Menge Milch mit Kalilauge und einer bestimmten Menge Äther, so nimmt der Äther alles Fett aus der Milch auf, es bildet sich eine Ätherfettlösung, deren spez. Gewicht im Verhältnis zu der aufgenommenen Menge Milchfett steht[4]). Hat man dieses Verhältnis empirisch festgestellt, so läßt sich im gegebenen Falle aus dem spez. Gewicht der Ätherfettlösung auf deren Gehalt an Fett schließen.

Zur Ausführung der Methode sind erforderlich:

1. Der Apparat für die Ausführung der Dichtebestimmung mit den beigegebenen drei Meßröhren zum Abmessen von Milch, Kalilauge und Äther, sowie mehrere Schüttelflaschen.
2. Kalilauge vom spez. Gewicht 1,26—1,27.
3. Wasserhaltiger (wassergesättigter) Äther.
4. Gewöhnlicher Äther.
5. Ein Gefäß von mindestens 4 l Inhalt mit Wasser, welches man auf die Temperatur von 17—18° C. zu bringen hat. Für die gleichzeitige Ausführung mehrerer Versuche muß das Gefäß entsprechend größer sein. Bei warmer Zimmertemperatur nimmt man 17°, bei kühler 18° C. als Anfangstemperatur.

Ausführung des Verfahrens: Von der gründlich gemischten Milch, welche man auf $17^1/_2{}^0$ C. (17—18°) abgekühlt bzw. erwärmt hat, mißt man 200 cc ab, indem man die große Pipette bis zur Marke vollsaugt; man läßt den Inhalt der Meßröhre in eine der Schüttelflaschen von 300 cc Inhalt auslaufen und entleert die Meßröhre schließlich durch Einblasen.

---

[4]) Natürlich unter der Voraussetzung, daß das Milchfett stets dasselbe spez. Gewicht besitzt, was angenommen werden kann.

Digitized by Google

Auf gleiche Weise mißt man 10 cc Kalilauge mit der kleinen Pipette ab, fügt diese der Milch zu, schüttelt gut durch und setzt nun 60 cc wasserhaltigen Äther zu, welchen man in der entsprechenden Meßröhre abgemessen hat. Der Äther soll beim Einmessen eine Temperatur von 16,5—18,5° C. haben (17,5° C. normal). Nachdem die Flasche gut mittelst eines Korkes oder Gummistöpfels verschlossen wurde, schüttelt man dieselbe $^1/_2$ Minute heftig durch, setzt sie in das Gefäß mit Wasser von 17—18° C. und schüttelt $^1/_4$ Stunde lang von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Minute die Flasche ganz leicht durch, indem man jedesmal 3—4 Stöße in senkrechter Richtung ausführt. Nach weiterem, $^1/_4$ stündigem ruhigem Stehen hat sich im oberen verjüngten Teile der Flasche eine klare Schicht angesammelt. Die Ansammlung und Klärung dieser Schicht wird beschleunigt, wenn man dem Inhalt der Flasche zuletzt eine schwach drehende Bewegung verleiht. Zur schnelleren Abscheidung der Ätherfettlösung hat Fr. Soxhlet die untenstehende Handschleuder konstruiert, welche von Joh. Greiner in München geliefert wird.

Fig. 126. Handschleuder von Fr. Soxhlet.

Engström empfiehlt zur schnellen Abscheidung der Ätherfettlösung einen Zusatz von 20—30 Tropfen Eisessig; tüchtiges Durchschütteln erst der geronnenen, dann der mit 60 cc Äther versetzten Milch, darauf erst Zusatz von 13—15 cc Kalilauge. G. Schmöger setzt 10 g Kaliumsulfatlösung zu und berechnet den Fettgehalt nach einer eigenen Methode. Es ist gleichgültig, ob sich die ganze Fettlösung an der Oberfläche angesammelt hat oder nur ein Teil, wenn dieser nur genügend groß ist, um die Senkspindel zum Schwimmen zu bringen. Die Lösung muß vollkommen klar sein. Bei sehr fettreicher Milch ($4^1/_2$—5%) dauert die Abscheidung länger als die angegebene Zeit, manchmal, aber ausnahmsweise 1—2 Stunden. In solchen Fällen, wie überhaupt, wenn man ein genügend großes Wassergefäß hat, ist es zweckmäßig, die wohlverschlossenen Flaschen horizontal zu legen.

Der nebenstehende Apparat ist wie folgt angeordnet:

Das Stativ trägt mittelst verstellbarer Muffe einen Halter für das Kühlrohr A, an dessen Ablaufröhren sich kurze Kautschukschläuche mit einem Stück Glasrohr befinden. Der Träger des Kühlrohrs ist um die wagerechte Achse drehbar, so daß das genannte Rohr in horizontale Lage gebracht werden kann. Centrisch in dem Kühlrohr befestigt ist ein Glasrohr B, welches um 2 mm weiter ist als der Schwimmkörper des Aräometers, zu dessen Aufnahme es bestimmt ist. Um ein Verschließen des unteren Teiles durch das Aräometer oder ein Festklemmen desselben zu verhin-

Digitized by Google

dern, sind an dem unteren Ende drei nach innen gerichtete Spitzen angebracht. Das obere offene Ende ist mittelst eines Korkes zu verschließen.

Das Aräometer C trägt auf der Skala der Röhre die Grade 66—43, welche den spez. Gewichten 0,766—0,743 bei $17\,^1/_2{}^0$ C. entsprechen.

Im Schwimmkörper des Aräometers befindet sich ein in $^1/_5$ Grade nach Celsius geteiltes Thermometer, welches noch $^1/_{10}{}^0$ abzulesen gestattet. An die verengte Verlängerung des Rohres B, welches aus dem unteren Ende des Kühlrohrs A hervorragt, ist unten mittelst eines kurzen Kautschukschlauches ein knieförmig gebogenes Glasrohr D befestigt, welches durch die eine Bohrung eines konischen Korkstöpsels E geht; durch die andere Bohrung des letzteren geht gleichfalls ein Knierohr F mit kürzerem, senkrechtem Schenkel. Der Kautschukschlauch kann durch einen Quetschhahn zugeklemmt werden. Das Stativ trägt gleichzeitig die drei Meßröhren für Milch, Lauge und Äther.

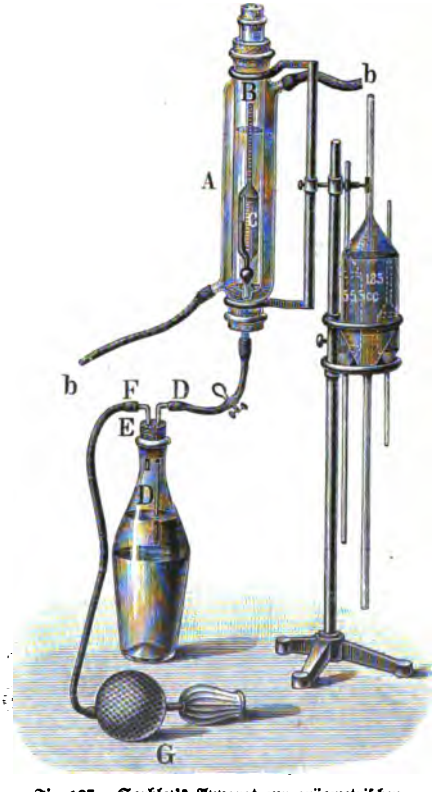


Fig. 127. Soxhlet's Apparat zur aräometrischen Fettbestimmung.

Behufs Gebrauches taucht man den Kautschukschlauch b des unteren, seitlichen Ablaufrohres am Kühler in das Gefäß mit Wasser von 17,5° C., saugt am oberen Schlauch b, bis der Zwischenraum des Kühlers sich mit Wasser gefüllt hat und verschließt, indem man beide Schlauchenden durch ein Glasröhrchen vereinigt. Man entfernt nun den Stöpsel der Schüttelflasche, steckt an dessen Stelle den Kork E in die Mündung und schiebt das langschenklige Knierohr soweit herunter, daß das Ende bis nahe an die untere Grenze der Ätherfettschicht eintaucht, wie es durch die Zeichnung versinnlicht ist. Nachdem man den kleinen Gummiblasebalg an das kurze Knierohr F gesteckt und den Kork in der Röhre B gelüftet hat, öffnet man den Quetschhahn und drückt möglichst sanft die Kautschukkugel G; die klare Ätherfettlösung steigt in das Aräometerrohr und hebt das Aräometer; wenn letzteres schwimmt, schließt man den Quetschhahn und befestigt den Kork im Aräometerrohr, um Verdunstung des Äthers zu vermeiden. Man wartet 1—2 Minuten, bis Temperaturausgleichung stattgefunden hat und liest den Stand der Skala ab, nicht ohne vorher die Spindel in die Mitte der Flüssigkeit gebracht zu haben, was durch Neigen des Knierohrs am beweglichen Halter und durch Drehen an der Schraube des Stativfußes sehr leicht gelingt. Da das spez. Gewicht durch höhere Temperatur verringert, durch niedrigere erhöht wird, so muß die Temperatur bei der Bestimmung des spez. Gewichtes der Ätherfettlösung berücksichtigt werden. Man liest deshalb kurz vor oder nach der Aräometerablesung die Temperatur der Flüssigkeit an dem Thermometer im Schwimmkörper auf $^1/_{10}{}^0$ C. ab.

Digitized by Google

War die Temperatur genau 17,5° C., so ist die Angabe des Aräometers ohne weiteres richtig, im andern Falle hat man das abgelesene spez. Gewicht auf die Temperatur von 17,5° C. zu reduzieren; man zählt für jeden Grad C., den das Thermometer mehr zeigt als 17,5° C., einen Grad zum abgelesenen Aräometerstand hinzu und zieht für jeden Grad C., den es weniger zeigt als 17,5° C., einen Grad von demselben ab. Aus dem für 17,5° C. gefundenen spez. Gewicht ergiebt sich direkt der Fettgehalt in Gewichtsprocenten aus der Tabelle No. X No. 1 im Anhang.

Um nach Beendigung einer Untersuchung den Apparat für die folgende Bestimmung in Stand zu setzen, lichtet man den Kork der Schüttelflasche und läßt die Fettlösung in dieselbe zurückfließen. Hierauf gießt man das Aräometerrohr B voll mit gewöhnlichem Äther und läßt auch diesen abfließen. Treibt man mittelst des Blasebalgs einen kräftigen Luftstrom durch den ganzen Apparat, so erhält man denselben rasch rein und trocken.

Ursprünglich war diese aräometrische Fettbestimmungsmethode, die nach zahlreichen vergleichenden Untersuchungen mit der gewichtsanalytischen gut übereinstimmende Resultate liefert, nur für ganze oder Vollmilch brauchbar; bei Magermilch oder abgerahmter Milch von circa 1% Fettgehalt bildet sich beim Schütteln mit der vorgeschriebenen Menge Kalilauge und Äther eine dicke gallertartige Masse, so daß sich nach tagelangem Stehen keine Spur einer Ätherfettschicht absetzt. Um auch für diese Fälle die Methode anwenden zu können, bedient sich Fr. Soxhlet einer geringen Menge Seifenlösung.

Von einer Seifenlösung, am besten stearinsaurem Kalium — dasselbe wird bereitet, indem man 15 g von der Masse einer Stearinkerze mit 25 cc Alkohol und 10 cc der für die Ausführung der Bestimmung vorrätigen Kalilauge von 1,27 spez. Gewicht einige Minuten im Wasserbade erhitzt, bis alles klar gelöst ist und auf 100 cc auffüllt — setzt man der in der Schüttelflasche eingemessenen Milch 0,4 bis 0,5 cc = 20—25 Tropfen zu, schüttelt gut durch und verfährt sonst genau wie für ganze Milch vorgeschrieben ist.

Es ist natürlich bei Magermilch ein besonderes Aräometer für niedrigere spez. Gewichte erforderlich. Die Korrekturen für Temperatur über oder unter 17,5° C. sind gleich wie bei der ganzen Milch.

Für die Ablesungen des procentischen Fettgehaltes aus dem spez. Gewicht ist ebenfalls eine besondere Tabelle entworfen. (Siehe Anhang unter Hülfstabellen No. X No. 2.)

Anm. Von einigen Seiten, so von J. Skalweit[5]) und J. Klein[6]) ist behauptet, daß die Soxhlet'sche Methode der Revision bedürftig ist, weil die gewichtsanalytische Methode (nach Adams) mehr ergeben hat. Nach Soeldner's Untersuchungen[7]) indes sind diese Differenzen nicht vorhanden.

Sollte trotzdem die Behauptung Klein's richtig sein, so würde damit die Soxhlet'sche Methode nicht hinfällig, sondern nur die Tabellen einer Abänderung bedürftig sein. J. Klein findet auch, daß transportierte Milch nach Soxhlet's Methode stets etwas mehr Fett liefert, als die Milch vor dem Transport. Wird ferner die Ätherfettlösung erst nach einigen Tagen abgespindelt, so pflegt, — wahrscheinlich infolge von Seifenbildung — ebenfalls etwas mehr Fett gefunden zu werden.

Cronander[8]) hat das Soxhlet'sche Verfahren dahin abgeändert, daß er nicht das spez. Gewicht der Ätherfettlösung bestimmt, sondern nach Abheben und Verdunsten des Äthers das rückständige Fett in einer graduierten Röhre mißt.

---

[5]) Repert. f. analyt. Chem. 1887. S. 383.
[6]) Milchztg. 1888. S. 813 u. 904.
[7]) Milchztg. 1888. S. 802 u. 865.
[8]) Vergl. Swen Müller in Milchztg. 1886. S. 161.

Digitized by Google

5. Der Laktokrit.

Der Laktokrit ist besonders solchen Molkereien zu empfehlen, welche die Milch nach dem Fettgehalt bezahlen, weil derselbe gestattet, zu gleicher Zeit eine größere Anzahl von Untersuchungen vorzunehmen.

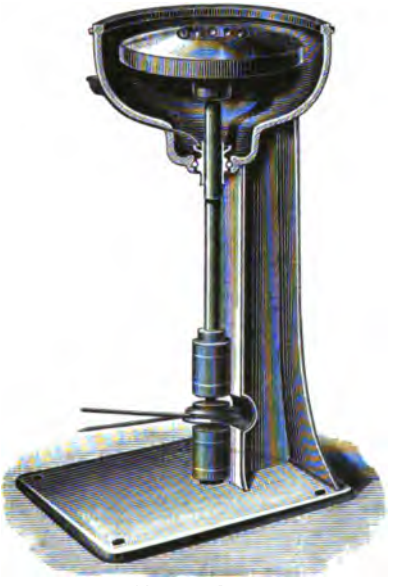


Fig. 128. Laktokrit.

Fig. 129. Röhrchen leer, vor dem Centrifugieren.

Fig. 130. Röhrchen nach dem Centrifugieren.

Fett = 3,0 % 3,5 % 4,0 %

Das Verfahren gründet sich darauf, das Caseïn durch reichlichen Überschuß von Säuren zu lösen und das hierdurch frei gewordene Fett durch Centrifugalkraft auszuschleudern. Die Höhe der Fettschicht wird direkt abgelesen. Die Konstruktion des Laktokrits ist insofern dem Laval'schen Separator angepaßt, als derselbe nach Herausnahme des Rotationskörpers in die Umhüllung des Separators eingesetzt wird. Derselbe besteht:

Digitized by Google

1. aus der Rotationsscheibe mit der in das Separatorstativ einzusetzenden Welle;

2. aus 12 graduierten Untersuchungsröhren, welche am Fuß einen aus platiniertem Metall gefertigten Stopfen, am oberen Ende einen mit feiner Öffnung versehenen Metalldeckel enthalten;

3. einer über den Fuß der Röhren genau passenden platinierten Metallkapsel, die zur Aufnahme der präparierten Milch dient;

4. zwei 10 cc-Pipetten zum Abmessen von Milch und Säure;

5. einem Wasserbade mit Kautschukrohr für Dampf und Gläser, in welchen die Proben gekocht werden, nebst Glasrohr und Korken;

6. einer Flasche mit Säure;

7. einem Behälter, welcher auch zum Gestell für die Gläser während der Abmessung der Proben und der Säure dient;

8. einem Deckel mit Dampfrohr zur Erhitzung der Scheibe.

Die Untersuchung geschieht in folgender Weise:

Die zu untersuchende Milchprobe wird von dem sorgfältig durchmischten Gesamtquantum mit Hülfe einer Pipette von 10 cc Inhalt entnommen und in eins der beigegebenen, 30 cc fassenden Probegläschen gebracht. Aus einer anderen Pipette werden 10 cc des Säuregemisches, bestehend aus 95 cc conc. Essigsäure und 5 cc conc. Schwefelsäure, hinzugegeben, die Flüssigkeit einmal durchgeschüttelt und nun das Glas in ein Gefäß mit kochendem Wasser gestellt. Nach 7—8 Minuten langem Erhitzen hat die Lösung eine violette Farbe angenommen; dieselbe wird behufs inniger Mischung gut durchgeschüttelt und darauf in die metallene Kapsel gefüllt, welche, wie vorhin gesagt, genau über den Fuß der Untersuchungsröhre paßt. Wenn der Fuß der Röhre jetzt in die vollständig gefüllte Kapsel gesetzt wird, so steigt der Inhalt durch die in ersterer enthaltene Öffnung in das Glasrohr und der Überschuß wird durch die feine Öffnung in der Deckplatte entweichen.

Das so beschickte Rohr wird hiernach in eins der radialen Vertiefungen der Rotationsplatte so gelegt, daß die Kapsel gegen den Umkreis der Scheibe zu liegen kommt.

Die Laktokritscheibe wird mit der Geschwindigkeit des Separators (6—7000 Umdrehungen in der Minute) in Bewegung gesetzt. In ca. 5 Minuten ist das Fett ausgeschleudert und hat sich zunächst dem Mittelpunkte in dem engen Skalenteil des Untersuchungsrohres abgeschieden.

Jetzt bringt man die Laktokritscheibe dadurch langsam zum Stillstand, daß man dieselbe vorsichtig mit beiden Händen bremst, die letzten Drehungen aber frei machen läßt, damit die Röhrchen nicht aus ihrer Lage gebracht werden.

Hierauf nimmt man das Untersuchungsrohr mit Daumen und Zeigefinger aus der Laktokritscheibe heraus, hält dasselbe senkrecht gegen das Licht und liest mit Leichtigkeit die Zahl der Grade bzw. Teilstriche ab, welche das klar abgesonderte Fett einnimmt. Ein Teilstrich entspricht 0,1 % Fett, d. h. auf 100 cc Milch 0,1 g Fett. Um auf Gewichtsprocente auszurechnen, muß die gefundene Zahl durch das spez. Gewicht dividiert werden.

Findet sich, wie es zuweilen vorkommt, ein kleiner Pfropfen unaufgelösten Käsestoffes in dem Fett, so muß die Bestimmung wiederholt werden. Sollte während des Ablesens eine stärkere Abkühlung des Rohres und damit Zusammenziehung des Fettes erfolgen, so genügt es, das Rohr kurze Zeit in warmes Wasser zu tauchen und dadurch das ursprüngliche Volumen der Fettlösung wiederherzustellen.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Untersuchung von Mager- und Buttermilch zu niedrige Resultate liefert; es muß daher, je nachdem die Milch mehr oder weniger Fett enthält, ein größerer oder kleinerer Procentsatz addiert werden.

Digitized by Google

Wenn der Laktokrit zeigt bis	0,1 %	so wird hinzuaddiert		0,3 %
zwischen	0,1—0,5	"	"	0,25
	0,5—0,6	"	"	0,20
	0,6—0,7	"	"	0,15
	0,7—0,8	"	"	0,12
	0,8—1,0	"	"	0,10
	1,0—1,5	"	"	0,05

Fehler, welche auf die Genauigkeit der Laktokrituntersuchung einwirken, sind folgende:

1. Wenn die Mischung von Milch und Säure nach dem Erhitzen nicht kräftig genug umgeschüttelt worden ist.
2. Wenn beim Schütteln der Milch Luftblasen in dieselbe hineingekommen sind.
3. Wenn das Abmessen der umgeschüttelten Milch oder das Eindrücken des Untersuchungsrohres in die mit der Mischung von Milch und Säure gefüllte Kapsel verzögert worden ist.
4. Wenn die Proben bei plötzlich eintretendem Stillstande der Laktokritscheibe aus ihrer Lage gebracht sind.

Auf gleichem Prinzip beruhend, wird von Watson, Laidlow & Co. in Glasgow in England ein sog. „Victoria-Milchprüfer" hergestellt, welcher für den Handbetrieb bestimmt ist[9]).

6. Optische Milchprüfungsapparate.

Außer diesen in der Praxis brauchbaren Methoden sind noch eine Menge Vorschläge gemacht, welche zum Teil wohl im stande sind, grobe Verfälschungen nachzuweisen, indes in Fällen, in denen es sich um genaue Untersuchungen handelt, vollständig im Stiche lassen. Diese Methoden können daher nur für Kleinkonsumenten, für Bäckereien, oder auch für Haushaltungen, wo man sich in schnellster und einfachster Weise über eine annähernde Qualität der Milch Rechenschaft geben will, in Betracht kommen. Die verschiedenen vorgeschlagenen Methoden gründen sich darauf, daß die Milch um so undurchsichtiger ist, je mehr Fettkügelchen sie enthält, dagegen um so durchsichtiger, je mehr dieselben durch Abrahmen entfernt, bzw. je mehr dieselben durch Zusatz von Wasser verteilt sind. Auf diesem Prinzip beruht z. B. das Feser'sche Laktoskop.

Dasselbe besteht aus einem cylindrischen Gefäß, in dessen verjüngten Boden ein Milchglasconus eingeschmolzen ist. Man mißt 4 cc Milch ab, gießt dieselben in den Cylinder und setzt unter fortwährendem Schütteln so viel Wasser zu, bis die auf dem Milchglasconus angebrachten 5 schwarzen Striche eben zu erkennen sind. Die in gleicher Höhe mit der Flüssigkeitssäule befindliche Zahl am Instrument entspricht direkt den vorhandenen Fettprocenten. Sind die Striche bei einem Wasserzusatz bis $2^1/_2$ deutlich zu erkennen, so ist die Milch verdächtig und der chemischen Prüfung zu unterwerfen.

Die sonstigen optischen Milchprüfungsapparate, das Laktoskop von Donné, Vogel, Trommer-Vogel, Seidlitz, Reischauer, der optische Milchprüfer von Gebr. Mittelstraß in Magdeburg, der Milchspiegel von Heusner 2c. seien hier nur erwähnt.

---

[9]) Vergl. N. Gerber, Repert. f. analyt. Chem. 1887. S. 225.

Digitized by Google

Unter Umständen kann das Mikroskop schnelle Beihülfe leisten. Bei reiner Vollmilch und 200facher Vergrößerung erscheinen die Fettkügelchen emulsionsartig dicht gedrängt nebeneinander; bei Wasserzusatz zur Milch weiter von einander oder es sind mehr oder weniger große Lücken zwischen den Fettkügelchen; bei etwaiger Entrahmung fehlen die größeren Fettkügelchen oder sind doch nur ganz vereinzelt zu finden.

Chemische Untersuchung der Milch.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

a) Mit dem Pyknometer.

Fig. 131. Pyknometer.

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Milch ist ein Pyknometer von beistehender Form und etwa 30—50 cc Inhalt sehr geeignet.

Zuerst bestimmt man den genauen Rauminhalt desselben, indem man zuvor die Tara des trockenen Kolbens feststellt, alsdann vollständig mit destilliertem Wasser von 15° C. füllt, das überschüssige Wasser durch die feine Kapillarröhre des eingeschliffenen Glasstopfens austreten läßt und, nachdem man möglichst schnell das Kölbchen durch Abputzen mittelst Fließpapier von anhaftender Feuchtigkeit gereinigt hat, wieder wägt.

Nach Füllung des Kölbchens mit der gut gemischten Milch, die auf 15° C. temperiert sein muß, erhält man durch abermaliges Wägen das Gewicht der gleichen Raummenge Milch, worauf man durch einfache Division des Gewichtes der Milch durch das des Wassers das spez. Gewicht der Milch erfährt.

b) Mit der Westphal'schen Wage.

Dieselbe besteht: 1. aus dem Stativ mit hohlem Leitungsrohr L und mit rundem Fuß F, welchem letzteren zum horizontalen Einstellen der Wage eine Schraube eingesetzt ist. Das Leitungsrohr L ist hohl und kann der Wagebalken durch die Schraube P hoch und niedrig eingestellt werden;

2. aus dem auf der Achse H ruhenden Wagebalken mit den auf der rechten Seite versehenen Zahlen 1—10 neben den Einschnitten, in welche die Reiter gehängt werden. Auf der anderen Seite befindet sich in derselben Horizontalen eine Spitze bei J, die als Nullpunkt für die Einstellung des Balkens beim Wägen dient;

3. aus dem an einem Platindraht m und n hängenden Schwimmer oder Senkkörper, welcher ein kleines Thermometer von 40 mm Länge und 5 mm Durchmesser bildet und eine Marke für die Normaltemperatur 15° C. enthält;

Digitized by Google

4. aus mehreren verschiedenen großen Gewichten in Form von Reitern, von denen die 3 größten A, A_1 und A_2 gleich sind dem Gewicht des vom Senkkörper verdrängten destillierten Wassers bei 15° C., die anderen kleineren um das 10fache jedesmal geringer als das nächst vorhergehende größere, also B = 0,1 von A, C = 0,1 von B = 0,01 von A 2c. Das Gewicht A_2 ist mit einer Öse versehen und wird nur bei Flüssigkeiten mit höherem spez. Gewicht als 1,0 gebraucht; wenn man es in den Haken hängt, wie bei Fig. 132, so hat man das spez. Gewicht = 1,0. Die anderen Gewichtsstücke haben eine Schärfe, um mit dieser auf den tiefsten Punkt der Einschnitte des Wagebalkens gehängt werden zu können, ferner an den Enden Haken, damit sie sich bei wiederkehrenden Decimalen (z. B. 0,8877) aneinander hängen lassen. Fig. 133 giebt die spez. Gewichte bei verschiedener Lage der Reiter an. Es kann noch die 4te Decimalstelle ermittelt werden;

5. aus einem Cylinder von 80 cc Inhalt.

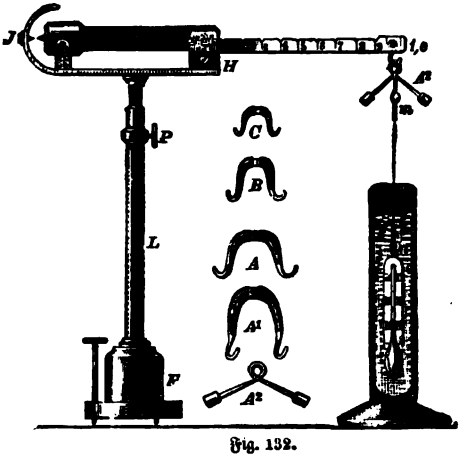


Fig. 132.

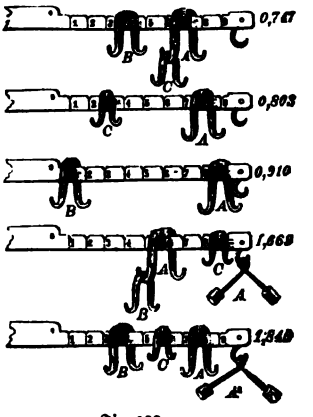


Fig. 133.

Zur Benutzung der Wage wird der Wagebalken in das Stativ gelegt, die Thermometerspindel in den Haken des Balkens hineingehängt und durch die Schraube des Fußes die Wage genau horizontal eingestellt.

Man senkt darauf die Spindel in die auf 15° C. temperierte Flüssigkeit so weit ein, daß bei horizontaler Lage des Wagebalkens die über der Spindel befindliche Öse nebst dem unten umgeschlungenen Platindraht eben noch in die Flüssigkeit eintaucht. Der Punkt, bis zu welchem der Platindraht eintauchen soll, ist nötigenfalls durch vorheriges Einstellen in destilliertem Wasser von 15° C. so zu ermitteln, daß durch Einhängen des Gewichtes A_2 (Fig. 132) genau Gleichgewicht hergestellt wird. Die Einstellung wird durch die Schraube P bewirkt.

Hängt die Spindel so bis zur richtigen Tiefe in einer Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, so setzt man in die Einschnitte des Wagebalkens auf der rechten Seite so viel von den Gewichten A, B 2c. auf, bis der Wagebalken wieder in die horizontale Lage gebracht ist, d. h. auf

Digitized by Google

den Nullpunkt J einspielt; der größte Reiter bedeutet hierbei die erste Decimalstelle, der zweitgrößte die 2te Stelle, der kleinste die 4te Decimalstelle.

Bei Flüssigkeiten, die schwerer sind als Wasser, wird der mit einer Öse versehene große Reiter A_2 in den vorderen Haken des Wagebalkens eingehängt.

Um die Richtigkeit der Gewichtsstücke A_2, A_1 und A zu prüfen, stellt man wie in Fig. 132 durch Einhängen von A_2 für destilliertes Wasser von 15° C. Gleichgewicht her, und versucht in derselben Weise, ob das Gleichgewicht durch Vertauschen von A_2 mit A_1 und A bestehen bleibt.

Um die Richtigkeit der Teilung zu prüfen, hängt man weiter A_1 auf 9, A auf 1 oder A auf 7, A_1 auf 3 oder beide auf 5 ꝛc.; in allen Fällen durch Combination beider Reiter zu 10 muß bei richtiger Einteilung das Gleichgewicht bestehen bleiben.

In ähnlicher Weise prüft man die Richtigkeit der Gewichtsstücke B und C, nämlich ob $B = {}^1/_{10}$ A und $C = {}^1/_{10}$ B ist. Man hängt A auf 9 und B auf 10, wodurch Gleichgewicht hergestellt werden muß, wenn vorher durch A auf 10 Gleichgewicht war; dasselbe muß bei Richtigkeit der Gewichtsstücke (der Reiter) der Fall sein, wenn man A und B auf 9 und C auf 10 hängt ꝛc.

Was bei Bestimmung des spez. Gewichtes ganz frischer Milch zu beachten ist, habe ich bereits S. 349 Anm. angegeben.

2. Bestimmung des Trockenrückstandes bzw. Wassers.

Derselbe wird ermittelt, indem man 10 g der gut gemischten Milch in einer Platinschale mit etwa 15 g gewaschenem, ausgeglühtem Quarzsande (Seesand) im Wasserbade bis zur Trockne verdampft, wobei man gegen Ende des Eindampfens mit einem zugleich tarierten, leichtem Glasstäbchen die Substanz hin und wieder lockert. Sobald die Masse trocken geworden ist, läßt man die Schale mit Inhalt 1 Stunde im Trockenschranke bei 105° C. stehen und wägt dieselbe nach dem Erkalten, oder man trocknet so lange bei 100° C., bis Constanz des Gewichtes eingetreten ist.

Es ist bei der größten Sorgfalt nicht zu vermeiden, daß die eingetrocknete Milch eine gelbe Farbe annimmt, jedenfalls ein Zeichen, daß eine gewisse Zersetzung stattgefunden hat. Um diesen Fehler zu vermeiden, stellt man wohl die auf dem Wasserbade nahezu trockene Milch auf eine Schale mit erwärmtem Sand und bringt beides unter den Recipienten einer Luftpumpe. Ein anderer, vom Verf. gemachter Vorschlag geht dahin, die letzte Austrocknung bei 100° C. im Vacuum oder in sauerstofffreier Luft vorzunehmen.

3. Bestimmung des Fettgehalts durch Gewichtsanalyse.

20—25 g Milch werden im Hoffmeister'schen Schälchen mit etwa 10 g Sand und 1 g gebranntem Gyps zur Trockne eingedampft, Schale nebst Inhalt in einem Mörser sorgfältig zerrieben und das Pulver in eine Papierhülse gebracht, welche im Soxhlet'schen, kontinuierlich wirkenden Extraktionsapparat mit Äther gegen 5 Stunden extrahiert wird. Das vorher tarierte Kölbchen, welches das gesamte Fett der angewendeten Milch enthält, wird nach Verdunstung des Äthers 1 Stunde lang im Dampftrockenschrank getrocknet und darauf gewogen.

Anm. Die Eintrocknung mit nur gebranntem Gyps empfiehlt sich nicht, weil derselbe für sich etwas an Äther abgiebt; denn die Extraktion der mit gebr. Gyps

Digitized by Google

eingetrockneten Milch giebt nach Fleischmann und Schmöger stets etwas mehr Fett, als die Extraktion der mit Sand eingetrockneten Milch.

Statt Sand und Gyps sind zum Eintrocknen der Milch auch Asbest, Bimstein, extrahierter Holzstoff oder Fließpapier vorgeschlagen.

Th. Dietrich[10]) empfiehlt folgendes Verfahren:

„Filtrierpapier wird in etwa 27 cm lange und 8 cm breite Streifen geschnitten, über einen soliden Holzcylinder von 28 mm Durchm. fest gewickelt und solcherweise eine 5—6 cm hohe, unten geschlossene Papierhülse hergestellt. In gleicher Weise wird eine Hülse von schneeweißer Verbandwatte[11]) angefertigt und in die Papierhülse hineingepaßt, was dadurch erreicht wird, daß man entsprechend lange und breite Streifen Watte sehr fest um einen Cylinder von 20 mm Durchm. aufwickelt, unten zu einem Zipfel zusammendreht und in die Papierhülse hineinschiebt. Durch mehrmaliges Aufstoßen des Holzcylinders wird die am Boden befindliche Watte zusammengepreßt; alsdann wird der Cylinder herausgezogen und der innere Hohlraum lose mit Watte angefüllt. Von der gut durchgemischten Milch werden in einem mit Gummistopfen verschlossenen Wägeröhrchen 15—20 g abgewogen, hieraus in die Wattehülse gegossen, das entleerte Röhrchen zurückgewogen und die mit Milch beschickte Hülse in einem kleinen Glasschälchen mit flachem Boden bei 60—80° C. getrocknet. Die Watte saugt diese Milchmenge vollständig auf[12]), bietet eine große Verdunstungsfläche, gestattet eine rasche Verdunstung des Wassers und eine rasche und vollkommene Extraktion des Fettes.

Die Watte enthält etwa 0,017%, das Papier 0,4% in Äther lösliche Bestandteile; da das verwendete Papier nur ca. 1,5 g, die Watte 2,0—2,2 g wiegt, so beträgt deren Fettgehalt zusammen ca. 0,0094 g; der Fehler würde daher bei Anwendung von 18 g Milch etwa + 0,05% Fett betragen.

In ähnlicher Weise wie Th. Dietrich Watte, benutzt Adams poröses, dickes Filtrierpapier[13]) zum Aufsaugen der Milch. Ein 63 mm breiter, 577 mm langer, mit Äther entfetteter Papierstreifen wird nach dem Aufrollen in 2 Ringe aus Platindraht geschoben, welche ungefähr einen Durchmesser von 35 mm haben. Die Spirale wird erst bei 100° C. getrocknet; darauf wägt man von der zu untersuchenden, gut durchgeschüttelten Milch etwa 5 cc in ein während der Operation des Wägens bedeckt gehaltenes Becherglässchen von der Größe der Papierspirale ab und setzt die vorbereitete Papierspirale hinein; dieselbe saugt die Milch schnell auf; man nimmt sie vorsichtig heraus und stellt sie mit dem oberen trocknen Ende nach unten auf einen Glasteller in einen Trockenschrank, während das von Milch entleerte Becherglässchen zurückgewogen wird. Nach etwa 1 stündigem Trocknen ist der Papierstreifen zur Fettextraktion geeignet. Man kann das Fett direkt durch Wägen des extrahierten und von Äther befreiten Rückstandes und auch aus der Differenz des Papierstreifens vor und nach der Extraktion bestimmen.

Von verschiedenen Seiten ist nach der Adams'schen Extraktionsmethode 0,3 bis 0,4% Fett in der Milch mehr gefunden, als z. B. nach der aräometrischen Methode von Fr. Soxhlet.

Wenn man aus dem Grunde die letztere für ungenau und revisionsbedürftig bezeichnet hat, so ist diese Schlußfolgerung nicht berechtigt; denn die Differenz kann

---

[10]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889. S. 413.

[11]) Zu beziehen von M. Küstermann's Nachfolger in Freiburg a. d. U.

[12]) Sollte etwas Milch durchsickern, was aber nur bei nicht sorgfältiger Herstellung der Hülse geschieht, so muß diese wieder in die Hülse gebracht werden.

[13]) In England unter dem Namen „White Demy Blotting Paper, 38 plat, mill 428 bekannt, vergl. J. Skalweit: Repert. f. analyt. Chem. 1887. S. 383. Neuerdings wird von Schleicher und Schüll in Düren ein für obigen Zweck geeignetes, fettfreies Papier geliefert.

Digitized by Google

auch an dem verwendeten Papier liegen, welches mitunter ein durch die saure Beschaffenheit der Milch in Äther lösliches harzsaures Kalksalz enthält.

W. Schmid[14]) giebt zur schnellen Bestimmung des Fettes in der Milch in ein in $^1/_{10}$ cc eingeteiltes Reagierglas von etwa 50 cc Inhalt — St. Boudzyński[15]) hat für den Zweck ein kalibriertes Röhrchen mit 2 kugeligen Erweiterungen empfohlen — 10 cc Milch oder 5 cc Rahm, setzt 10 cc Salzsäure zu, kocht unter Umschwenken, bis die Eiweißstoffe sich wieder gelöst haben und die Flüssigkeit dunkelbraun geworden ist, kühlt auf etwa 40° C. ab und fügt 30 cc Äther zu. Es wird tüchtig durchgeschüttelt, 15—20 Minuten bei Zimmertemperatur oder besser im Wasserbade bei 40° C. stehen gelassen, das Volumen der Ätherlösung genau gemessen und hiervon nach vollständigem, klarem Absetzen 10 bzw. 20 cc, die keine Wassertröpfchen zeigen dürfen, abpipettiert. Man giebt letztere in einen gewogenen Porzellantiegel, läßt im Wasserbade verdunsten, trocknet kurze Zeit im Luftbade bei 100° C. und wägt.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht eine Methode der Fettbestimmung der Milch von B. Röse[16]). Etwa 20 g Milch werden in einem kleinen, ca. 50 cc fassenden Kölbchen abgewogen, mit 2 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt, die ammoniakalische Flüssigkeit unter Nachspülen mit Wasser und Alkohol in eine in halbe cc eingeteilte Scheidebürette von etwa 230 cc umgefüllt und darauf durch ein Gemisch von Äther und Petroläther zu gleichen Teilen durchgeschüttelt. Nach Trennung der Äther- von der Wasserschicht (etwa nach $^1/_4$ St.) liest man die Höhe derselben ab, nimmt einen aliquoten Teil der Ätherfettlösung (etwa 25 cc von im ganzen 120—125 vorhandenen cc) ab, bringt diese in ein tariertes Kölbchen, verdampft den Äther und wägt das rückständige Fett.

Kommt die Milch, wie nicht selten im Sommer, in geronnenem, sauerem Zustande ins Laboratorium, so hält es schwer, durch Schütteln allein ein vollständig homogenes Gemisch wiederherzustellen. Man setzt alsdann am zweckmäßigsten einige Tropfen Ammoniak oder auch, aber weniger empfehlenswert, 40%ige Kalilauge bis zu eben eintretender alkalischer Reaktion hinzu und schüttelt anhaltend durch. Genügen einige Tropfen nicht, so mißt man eine bestimmte Menge von letzterer ab und corrigiert hiernach die gefundene Fettmenge.

Zum Eintrocknen empfiehlt sich nach M. Kühn[17]) in letzterem Falle ein Gemisch von Sand, Gyps und 1—3 g saurem, schwefelsaurem Kalium, welches letztere eine Verseifung des Fettes durch freies Alkali verhindert. Man kann letzteres zu dem Zweck vor dem Eintrocknen auch durch Essigsäure neutralisieren.

Es empfiehlt sich, für Fett- sowohl wie für Trockensubstanz in geronnener Milch Doppel-Bestimmungen auszuführen.

Mitunter gehen bei geronnener, sauerer Milch nicht unerhebliche Mengen „Milchsäure" mit in die ätherische Lösung über; G. Schmöger empfiehlt alsdann, den Ätherextrakt mit heißem Wasser durchzuschütteln, nach dem Erkalten durch ein feuchtes Filter zu filtrieren und das Fett durch Alkohol und Äther in das Kölbchen zurückzubringen.

Manetti und Musso[18]) fanden, daß der Ätherextrakt der Milch (besonders der saueren Milch) mitunter dunkelrote Tröpfchen einschließt, die in Äther und

[14]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888. Bd. 27. S. 464.
[15]) Chem. Centr.-Bl. 1890. Bd. I. S. 447.
[16]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889. S. 100.
[17]) Milchztg. 1889. S. 561.
[18]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1877. Bd. 16. S. 397.

Digitized by Google

Wasser löslich, dagegen in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind; H. Ritthausen[19]), welcher diese dunkelroten Tröpfchen ebenfalls beobachtete, ist der Ansicht, daß sie in ihren Eigenschaften mehr dem Dextrin, als dem Milchzucker ähnlich sind.

4. Berechnung des Fett- bzw. Trockensubstanz-Gehaltes.

Unter den vielen, für diesen Zweck vorgeschlagenen Formeln sei nur die zuletzt von W. Fleischmann[20]) gefundene Formel mitgeteilt, welche unter der Annahme des spez. Gewichtes des Milchfettes = 0,93 bei 15° C. und der fettfreien Trockensubstanz = 1,5847 berechnet worden ist.

Ist t = Trockensubstanz, f = Fettgehalt und s = spez. Gewicht der Milch, so wird:

$$t = 1{,}2\,f + 2{,}665\,\frac{100\,s - 100}{s}$$

$$f = 0{,}833\,t - 2{,}22\,\frac{100\,s - 100}{s}.$$

Hat z. B. eine Milch ergeben:

Spez. Gewicht (s) = 1,0315, Fett (f) = 3,50 % und Trockensubstanz (t) = 12,30 %, so ist:

$$t = 1{,}2 \times 3{,}50 + 2{,}665 \times \frac{100 \times 1{,}0315 - 100}{1{,}0315} = 12{,}33\ \%$$

und

$$f = 0{,}833 \times 12{,}30 - 2{,}22 \times \frac{100 \times 1{,}0315 - 100}{1{,}0315} = 3{,}47\ \%.$$

Die Formeln können daher zur Kontrolle dienen, ob man richtig gearbeitet hat.

5. Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs.

15—20 g Milch werden direkt in einem hierfür verwendeten Kolben mit 20 cc Schwefelsäure nach Kjeldahl's Methode versetzt, erst im Wasserbade oder über kleiner Flamme erhitzt und wenn das Wasser verdunstet ist, weiter nach Kjeldahl S. 150 verbrannt. Oder man trocknet Milch unter Zusatz von etwas Gyps im Kolben ein und setzt dann Schwefelsäure zu.

Die Natronkalk-Methode ist nach U. Kreusler[21]) bei Milch nicht anwendbar, weil sie, selbst unter Zusatz indifferenter Pulver (wie Calciumcarbonat, Strontiumsulfat) beim Eintrocknen der Milch, zu niedrige Resultate liefert. Die besten Resultate wurden durch unmittelbares Eintrocknen der Milch mit dem Natronkalk und Anwendung eines wasserhaltigen Wasserstoffstromes erzielt.

6. Bestimmung des Caseïns, Albumins und Laktoproteïns.

10—20 g mit der 10fachen Menge Wasser verdünnter Milch werden schwach, bis höchstens 40° C. erwärmt und mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Das Coagulum, welches das Fett mit eingeschlossen enthält, wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und zur

---

[19]) Journ. f. prakt. Chem. 1877. Bd. 15. S. 349.
[20]) Journ. f. Landw. 1885. Bd. 33. S. 251.
[21]) Landw. Versuchsst. Bd. 31. S. 248.

Digitized by Google

Entfernung der Molke mit lauwarmem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat benutzt man zur Bestimmung des Albumins und des Laktoproteïns.

Der Caseïnrückstand wird mit Alkohol und darauf mit Äther zur Entfernung des Fettes ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Im Filtrat scheidet man das Albumin, welches die Eigenschaft hat, erst in der Siedehitze zu gerinnen, durch Kochen ab und bestimmt dasselbe in derselben Weise wie das Caseïn durch Wägung.

In der von Caseïn und Albumin abfiltrierten Molke sind nun noch Stickstoffverbindungen enthalten, welche als peptonisierte Eiweißstoffe zu bezeichnen sind, man nennt dieselben Laktoproteïne. Um auch diese zu bestimmen, dampft man das Filtrat unter Zusatz von etwas Gyps im Hoffmeister'schen Schälchen zur Trockne ein, zerreibt Schale mit Inhalt und bestimmt den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl. Die erhaltene Zahl mit 6,25 multipliciert, giebt den Gehalt an sogenanntem Laktoproteïn an.

Oder man versetzt das von Caseïn und Albumin befreite Filtrat unter Vermeidung eines Überschusses mit Gerbsäurelösung, sammelt den Niederschlag auf einem vorher gewogenen Filter, wäscht mit etwas Wasser aus, trocknet das Ganze incl. Filter, entfernt die Gerbsäure aus dem trocknen Rückstande durch Auswaschen in Alkohol-Äther, trocknet und wägt den Rückstand (als Laktoproteïn und Hemialbumose).

Statt des Tannins kann man auch Phosphorwolframsäure unter Zusatz von Schwefelsäure anwenden und den erhaltenen Niederschlag direkt nach Kjeldahl auf Stickstoff untersuchen.

Zur Bestimmung der Gesamt-Eiweißstoffe der Milch nach Ritthausen werden 25 cc Milch mit 400 cc Wasser verdünnt, mit 10 cc Fehling'scher Kupferlösung (63,5 g Kupfersulfat pro 1 l), und weiter mit 6,5—7,5 cc einer Lösung von Kalilauge oder Natronlauge versetzt, welche 14,2 g KHO oder 10,2 g Na HO pro 1 l enthält. — 10 cc der letzteren entsprechen allerdings 10 cc der Kupferlösung, d. h. fällen diese eben aus, indes genügt ein Zusatz von 6,5—7,5 cc Kali- oder Natronlauge, weil die Milch Triphosphat und freies Alkali enthält. — Die Flüssigkeit muß nach dem Absetzen des Niederschlages noch ganz schwach sauer oder neutral, keinenfalls aber alkalisch reagieren; beim geringsten Überschuß von Alkali bleibt die Flüssigkeit trübe. Die letztere wird, wenn sie klar geworden ist, durch ein getrocknetes und vorher gewogenes Filter filtriert, der Niederschlag einige Mal mit Wasser dekantiert, dann erst aufs Filter gebracht, nach dem Auswaschen mit Wasser mit absolutem Alkohol entwässert, mit Äther entfettet, erst über Schwefelsäure und schließlich weiter bei 100° C. bis zur Gewichtskonsistenz getrocknet und gewogen. Der leicht zerreibliche Rückstand wird vorsichtig geglüht und wieder gewogen; die Gewichtsdifferenz giebt die in der Milch vorhandenen Eiweißstoffe an.

Den Gehalt an Nichteiweißstoffen erfährt man durch Eindampfen des Filtrats in Hoffmeister'schen Glasschälchen und Verbrennen des samt Schälchen zerstoßenen Rückstandes nach Kjeldahl.

Digitized by Google

7. Bestimmung des Milchzuckers.

a) Durch Polarisation.

50 cc Milch werden mit 25 cc basisch essigsaurer Bleilösung zum Kochen erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 cc aufgefüllt und filtriert. Von dem vollkommen klaren Filtrat füllt man ein 200 mm-Rohr und polarisiert.

Im Bentzke'schen Saccharimeter bedeutet für 200 mm-Rohr und 100 cc Flüssigkeit ein Grad Drehung 0,326 g Milchzucker, im Laurent'schen 0,94 g; für die Soleil'sche Skala ist der Wert 0,205.

Die erhaltenen Resultate müssen, da 50 cc Milch auf 100 verdünnt waren, verdoppelt werden.

b) Durch Gewichtsanalyse.

25 cc Milch werden mit 400 cc Wasser verdünnt und wie vorstehend angegeben ist, nach Ritthausen mit 10 cc Kupfervitriollösung, die als Bestandteil der Fehling'schen Lösung mit 63,5 g Kupfersulfat pro 1 l vorrätig gehalten wird, sowie zur Ausfällung des Kupfers mit 6,5—7,5 einer Kali- oder Natronlauge versetzt, welche 14,2 g KHO oder 10,2 g Na HO pro 1 l enthält. Die Flüssigkeit muß nach dem Zusatz der Lauge noch schwach sauer oder neutral reagieren und darf etwas Kupfer gelöst enthalten. Man füllt auf 500 cc auf und filtriert durch ein trocknes Faltenfilter. Von dem klaren Filtrat setzt man 100 cc zu 50 cc kochender Fehling'scher Lösung (vergl. Lösung 18 am Schluß), erhält die Flüssigkeit 6 Minuten lang im Sieden und sammelt das ausgeschiedene Kupferoxydul in einem Reduktionsrohr auf einem Asbestfilter. Hierauf wäscht man zuerst mit heißem Wasser, alsdann mit Alkohol und schließlich mit Äther aus, trocknet alsdann das Röhrchen im Trockenschranke und reduziert das Kupferoxydul im Wasserstoffstrom zu metallischem Kupfer. 1 mg Cu ist annähernd = 0,73 mg Milchzucker (vergl. Hülfs-Tabelle No. VII am Schluß).

8. Asche oder Salze der Milch.

20—30 g Milch werden nach Fleischmann unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade völlig eingetrocknet und dann über freier Flamme langsam verkohlt. Nachdem man mehrere Male mit Wasser ausgekocht hat, brennt man den Rückstand vollständig weiß, bringt die Schale auf das Wasserbad, setzt den wässerigen Auszug nach und nach zu, verdampft, glüht gelinde und wägt nach dem Erkalten.

Nachweis eines Wasserzusatzes durch Untersuchung des Milchserums.

Wenn die Milch, wie häufig im Sommer, geronnen ins Laboratorium kommt, so ist die Bestimmung des spez. Gewichtes derselben nicht möglich. Um alsdann die Reinheit oder einen etwaigen Wasserzusatz durch das spez. Gewicht festzustellen, verwendet man statt der natürlichen Milch das Serum oder die Molken, d. h. die beim Gerinnen der Milch vom Caseïn und Fett

[22]) Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung 15. Heft S. 332.

Digitized by Google

sich abscheidende, grünlich gelbe Flüssigkeit. Das spez. Gewicht des Serums reiner Milch ist nämlich ziemlich konstant; Dietsch findet es zu 1,027 bis 1,029; Klinger zu 1,026—1,0317, im Mittel zu 1,028; P. Vieth zu 1,028—1,0302. Einem spez. Gewicht der natürlichen Milch von 1,033 und höher entspricht nach Vieth ein spez. Gewicht der Molken von 1,029; dem von Milch = 1,032—1,033 ein solches der Molken von 1,0285—1,029; bei weniger gehaltreicher Milch mag das spez. Gewicht der Molken wohl auf 1,028—1,027 sinken, aber sicher nicht darunter. Letztere Angabe wird von P. Radulesen[23]) bestätigt. P. Vieth findet ferner, daß das spez. Gewicht der Molken für je 1° C. Temperaturerhöhung um 0,00032 oder um 0,32 Grad des Laktodensimeters abnimmt.

Zur Gewinnung des Serums empfiehlt sich in erster Linie, die Milch in verschlossenen bzw. bedeckten Flaschen auf natürliche Weise gerinnen zu lassen und von dem Quarg abzufiltrieren; oder man versetzt die abgewogene Menge Milch mit einigen Tropfen Essigsäure, erwärmt unter Bedecken oder Verkorken der Flasche event. auf etwa 40° C. und ersetzt nach dem Erkalten das verdunstete Wasser.

P. Radulesen verwendet auf 100 cc Milch 2 cc einer 20%igen Essigsäure und erwärmt die Mischung, ohne umzurühren, in einem bedeckten Becherglase — oder besser in einer geschlossenen Flasche — 5 bis 10 Minuten im Wasserbade[24]) bei 75—85° C., wobei der Inhalt des Becherglases bzw. der Glasflasche nach 5 Minuten auf 55—65° C. steigt.

Sambuc coaguliert mit einer alkoholischen Weinsäurelösung von annähernd dem mittleren spez. Gewicht der Milch.

Radulesen empfiehlt, im Serum neben dem spez. Gewicht auch stets Trockensubstanz und Fett zu ermitteln. Das Serum oder die Molke von normaler Kuhmilch enthält 6,30—7,50% Trockensubstanz und 0,22 bis 0,28% Fett; durch Zusatz von 10% Wasser zur Milch wird der Gehalt an Trockensubstanz um 0,3—0,5%, der an Fett um 0,02%, das spez. Gewicht um 0,0005—0,0010 erniedrigt.

Hiernach bietet die Untersuchung des Serums nicht nur bei geronnener Milch, sondern auch in sonstigen Fällen eine wertvolle Ergänzung der Milchuntersuchung zur Beurteilung einer etwaigen Verfälschung mit Wasser.

Bestimmung der Salpetersäure in der Milch.

Da die Milch im natürlichen Zustande — selbst, wie Schrodt[25]) gefunden hat, nach 5tägigem Füttern mit Futterrüben und Kalisalpeter — keine Salpetersäure oder salpetrige Säure, Brunnen- bzw. Regenwasser dagegen stets mehr oder weniger Salpetersäure enthält, so kann die Prüfung der Milch auf Gehalt an letzterer unter Umständen ein Mittel zur Entscheidung der Frage mit abgeben, ob eine Milch gewässert ist oder nicht.

---

[23]) Mitteil. aus dem pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chem. in Erlangen von A. Hilger 1890. III. Heft S. 93.

[24]) Dasselbe soll nicht bis zum Sieden erhitzt werden, weil sonst außer Casein auch Albumin feinflockig gerinnt und ein trübes Filtrat erhalten wird.

[25]) Jahresb. d. milchw. Versuchsst. Kiel 1884/85.

Digitized by Google

Zu dem Zweck werden nach Fr. Soxhlet 100 cc Milch unter Zusatz von 1,5 cc einer 20%igen Chlorcalciumlösung aufgekocht und filtriert; ein kleiner Teil des Filtrats wird mit so viel Tropfen conc. Schwefelsäure, in welcher 2% Diphenylamin gelöst sind, versetzt, bis die Mischung milchig getrübt wird. Von der so vorbereiteten Flüssigkeit werden ca. 2 cc in einem Reagierröhrchen vorsichtig über ebenso viel conc. Schwefelsäure geschichtet; bei Gegenwart von salpetriger Säure oder Salpetersäure zeigt sich an der Begrenzungsschicht ein blauer Ring, welcher bei größeren Mengen Salpetersäure, etwa 0,5 mg in 100 cc nach einigen Minuten, bei geringen Mengen, etwa 0,1 mg in 100 cc, nach einigen Stunden eintritt.

Wenn kleinere Mengen Salpetersäure vorhanden sind, werden 450 cc Milch mit 6—7 cc der 20%igen Chlorcalciumlösung aufgekocht, das Filtrat (etwa 300 cc) mit 2 cc conc. Schwefelsäure versetzt und hiervon ca. 120 bis 150 cc abdestilliert. Das Destillat wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, über der Flamme in der Platinschale auf etwa 5 cc eingedampft und diese Lösung, wie oben das Milchfiltrat selbst, in der beschriebenen Weise geprüft.

Bestimmung des Säuregehaltes der Milch.

50 cc Milch werden nach Soxhlet und Henkel mit 2 cc einer 2%igen Lösung von Phenolphtalein in Alkohol versetzt und darauf mit $^1/_4$ Normalnatronlauge titriert, bis eine eben bemerkbare Rötlichfärbung eintritt. Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Natronlauge ergiebt die Säure-Grade.

Dieses Verfahren muß genau innegehalten werden, um vergleichbare Resultate zu erhalten; besonders darf nicht mit Wasser verdünnt werden.

Frische Kuhmilch zeigt 2—4 Säuregrade; Milch, welche beim Kochen gerinnt, 5,5—6,5 und Milch kurz vor der freiwilligen Gerinnung in der Kälte 15—16 Säuregrade.

Die Bestimmung der Haltbarkeit der Milch.

a) Gährprobe nach Walther und Gerber.

Die so benannte Untersuchung hat den Zweck, die Milch auf ihre Haltbarkeit zu prüfen, d. h. die Zeit zu bestimmen, welche verfließt, um dieselbe zum Gerinnen zu bringen. Man hat gefunden, daß frische, gute Milch bei einer Temperatur von 45° C. erst nach 12 Stunden gerinnt. Eine von Natur aus kranke Milch oder solche, welche bei ungenügender Reinigung der Milchgefäße Fäulnisstoffe wie Spaltpilze in größerer Menge beigemischt enthält, gerinnt schon nach viel kürzerer Zeit.

Die für diese Untersuchung vorgeschlagene, von Dietzsch modificierte Methode ist folgende:

Ein kleiner viereckiger Glaskasten mit Blechboden von der Größe eines hohen Cigarrenkistchens wird mit Wasser von 45° C. gefüllt. Auf dem Rande des Kastens liegen durchlöcherte Blechstreifen, deren Öffnungen so groß sind, daß dieselben Reagenzgläser von $2^1/_2$ cm Durchmesser fassen. Die 15 cm hohen, zuvor durch Erhitzen auf 150—160° C. sterilisierten

Digitized by Google

und mit steriliſiertem Wattepfropfen verſtopften Reagenzgläschen werden etwa $^3/_4$ mit der zu unterſuchenden Milch gefüllt, mit dem Wattepfropfen ſchnell geſchloſſen und in das auf 45° C. erwärmte Waſſer geſenkt. Durch eine kleine Flamme hält man das Waſſer des Kaſtens 12 Stunden lang auf 45° C.; durch zeitweiliges Nachſchauen ſieht man, welche Veränderung mit der Milch vor ſich geht.

Iſt dieſelbe nach 12 Stunden nicht geronnen, ſo kann man von einer geſunden Beſchaffenheit und Haltbarkeit der Milch überzeugt ſein. Findet indes ſchon nach 9 Stunden ein Gerinnen ſtatt, ſo iſt dieſelbe als verdächtig zu bezeichnen und verlangt eine wiederholte Reviſion.

Eine Milch, welche ſchon nach 6 Stunden eine Veränderung erlitten hat, einen unangenehmen Geruch zeigt, geronnen oder flockig geworden iſt, Kohlenſäurebläschen entwickelt ꝛc., iſt zu beanſtanden, von der Käſerei auszuſchließen und verlangt eine aufmerkſame Forſchung nach der Urſache des vorzeitigen Verderbens.

Es iſt einleuchtend, daß die Gährprobe nur bei einer friſchen oder höchſtens wenige Stunden alten Milch von Wert ſein kann; denn wenn im Hochſommer eine am Abend gemolkene Milch am folgenden Morgen dieſer Probe unterworfen wird, ſo iſt ſo viel Zeit verfloſſen, daß die nicht von der Milch fernzuhaltenden Pilze ſich in ſo großer Menge vermehrt haben, daß die Säuerung und das Gerinnen ſchon ſehr früh eintreten muß. Auch kann eine einmalige Probe nicht ſtichhaltig ſein für die Beurteilung über Haltbarkeit der Milch; nur durch 3—4 Tage hinter einander angeſtellte Gährproben der Milch eines Viehſtapels laſſen ſich Urteile über Tauglichkeit oder Untauglichkeit derſelben für Molkerei- oder Genußzwecke gewinnen.

b) Caſeïnprobe nach Schaffer.

Nach Schaffer wird dieſelbe folgendermaßen ausgeführt:

100 cc Milch werden in mit Marke verſehene Milchgläſer gegeben, welche in ein Waſſerbad von 35° C. eintauchen. Ferner löſt man eine Hanſen'ſche Labtablette (kleinſte Nummer) in Waſſer von 25—30° C. und füllt auf $^1/_2$ l auf. Von dieſer Lablöſung werden 2 cc jenen auf 35° C. erwärmten 100 cc Milch zugegeben, durch Schütteln und Umrühren gemiſcht und die Gläſer wieder in das Waſſerbad geſenkt. Darauf wird durch häufiges Nachſchauen beobachtet, wann ein vollſtändiges Gerinnen eintritt.

Normale friſche Milch gerinnt in kaum weniger als 10 und kaum mehr als 20 Minuten vollſtändig und gleichmäßig.

Dauert die Gerinnung ſehr lange oder tritt ſie gar nicht ein, iſt ferner das Gerinnſel ungleichmäßig klumpig oder feinflockig und die Molke milchig, ſo iſt die Milch zum Käſen nicht brauchbar. Coloſtrum, Bieſtmilch und ſauere Milch ſollen ſchon nach 7—8 Minuten, dagegen räße oder ſalzige Milch nur teilweiſe oder gar nicht gerinnen (dicken). Milch von fieberkranken Tieren gerinnt nur langſam und ſolche von Tieren mit Euterentzündung ſoll flockig gerinnen. Die Meinungen über die Brauchbarkeit dieſer Methode zur Auffindung von Milchfehlern ſind ſehr verſchieden und werden namentlich die oben angeführten Angaben über das

Digitized by Google

Verhalten verschiedenartig kranker Milch als nicht immer zutreffend angezweifelt.

c) Labgährprobe nach Diethelm.

Eine dritte ähnliche Methode ist die Labgährprobe von Diethelm. Dieselbe ist in ihrer Ausführung eine Modifikation der gewöhnlichen Gährprobe, indem der Milch in den Probegläschen einfach 2 cc frische Labflüssigkeit (wie sie zur Caseïnprobe verwendet wird) zugesetzt werden. Die Milch gerinnt dann schon nach kurzer Zeit. Nach 12 stündigem Stehen werden die Käschen auf ihre Form und Lochung untersucht. Die cylindrischen Käschen erscheinen entweder gerade oder spiralig gewunden oder gebläht oder zerrissen, blasig und rissig. Schneidet man sie auseinander, so sind sie entweder gleichmäßig dicht oder haben ganz kleine wenige Löcher oder sind großlochig, blasig oder rissig. Manchmal haben sich gar keine Käschen gebildet, sondern die Caseïnmasse liegt als zerrissene, flockige Masse am Boden. Auch die Molke kann eine abnorme Farbe haben und von Blasen durchsetzt sein. Gesunde gute Milch soll ein glattes geschmeidiges Käschen, frei von Lochung, liefern. Fehlerhafte „triebige" Milch soll dagegen Käse geben, welche hart, lederartig sind, „rissige" Lochung besitzen und bisweilen stark aufgetrieben sind. Biestmilch giebt ein unappetitliches, stark gefärbtes Käschen. Die Meinungen, welche von den 3 Methoden die sicherste ist, sind sehr geteilt, doch wird allgemein der Gährprobe der Vorzug gegeben und fast sämtliche Analytiker stimmen darin überein, daß nicht alle Fehler durch eine Methode ausfindig gemacht werden und daß man öfters Täuschungen ausgesetzt ist. Es wird daher empfohlen, neben der Gährprobe, wenn möglich, auch die beiden anderen Proben auszuführen. Die Erfahrungen über sämtliche Methoden sind noch nicht ausreichend.

Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades.

1. Wenn nur Wasser zugesetzt ist.

Für die Berechnung eines etwaigen Wasserzusatzes zur Milch ist, um genaue Anhaltepunkte zu erhalten, erforderlich, daß neben der fraglichen gelieferten Milch die Stallprobe mindestens innerhalb der 3 folgenden Tage vorgenommen wird.

Wenn eine solche Stallprobe nicht vorgenommen werden kann, dann muß man allerdings Mittelwerte, nämlich für spez. Gewicht reiner Milch $= 1{,}0315$ und für Fett $= 3{,}50\%$ zu Grunde legen. (Der Fettgehalt pflegt aber je nach den Viehrassen, der Fütterungsweise in den einzelnen Gegenden sehr verschieden zu sein und ist daher der Mittelwert örtlich verschieden zu normieren.)

Bedeutet:

G = Gewicht der verdünnten Milch pro 1 l.
g = Gewicht der Stallprobenmilch pro 1 l.
s_1 = spez. Gewicht der Stallprobenmilch, oder wenn solches nicht vorliegt, mittleres spez. Gew. 1,0315 (bzw. Grade nach Ambühl Formel II).
s_2 = spez. Gew. der untersuchten Milch bzw. Grade für Formel II.
s_3 = spez. Gew. des Wassers = 1.

Digitized by Google

f_1 = Fettgehalt der Stallprobe oder mittlerer Fettgehalt = 3,5 %.
f_2 = Fettgehalt der untersuchten Milch.
W = Wasserzusatz,

so berechnet sich der Wasserzusatz entweder nach der Formel:

$$\text{I. } G = \frac{g \times s_2 (s_1 - s_2)}{s_1 (s_2 - s_2)} \text{ (Vogel)}$$

oder

$$\text{II. } W = \frac{s_1 - s_2}{s_2} 100 \text{ (Ambühl)}$$

oder

$$\text{III. } W = \frac{f_1 \times 100}{f_2} - 100 \text{ (Vogel).}$$

Ist z. B. g d. h. 1 l Stallprobenmich = 1031,8 g, oder $s_1 = 1{,}0318$, ferner $s_2 = 1{,}0285$, $f_1 = 3{,}47$, $f_2 = 3{,}09$, so berechnet sich:

$$\text{Nach I } G = \frac{1031{,}8 \,.\, 1{,}0285\ (1{,}0318 - 1)}{1{,}0318\ (1{,}0285 - 1)} = 1147{,}6$$

d. h. 1 l Stallprobenmilch wiegt 1031,8 g, nach dem Wasserzusatz wiegt die Milch 1147,6 g, also ist auf 1 l Stallprobenmilch 1147,6 — 1031,8 = 115,8 g oder auf 100 cc Milch 11,58 cc Wasser zugesetzt worden.

$$\text{Nach II } W = \frac{31{,}8 - 28{,}5}{28{,}5} \times 100 = 11{,}57\ \%.$$

$$\text{Nach III } W = \frac{3{,}47 \times 100}{3{,}09} - 100 = 12{,}30\ \%.$$

Man kann daher in diesem Falle sagen: die Milch ist mit ca. 11 bis 12% Wasser versetzt worden; liegt eine Stallprobe nicht vor, so setzt man, wie schon bemerkt, die Mittelwerte für spez. Gewicht und Fett der Milch in die Gleichungen.

b) Wenn teilweise entrahmt und Wasser zugesetzt ist.

Schwieriger wird die Rechnung, wenn die Milch teilweise entrahmt und gleichzeitig mit Wasser versetzt ist.

Ist dieselbe bloß entrahmt, so erfährt man die Größe der Entrahmung einfach dadurch, daß man von dem Fettgehalt der Stallprobenmilch den der untersuchten Milch abzieht.

Bei gleichzeitiger Entrahmung und Wässerung kann man sich folgender 2 Formeln von Recknagel bedienen:

$$\text{I. } W = 2{,}8\ (s_1 - s_2) + 3\ (f_1 - f_2).$$

$$\text{II. } \varphi = \frac{100\ (f_1 - f_2) - f_1 W}{100 - W - f_2},$$

worin:

W = Wasserzusatz.
s_1 = Laktodensimetergrade der Stallprobe (oder der mittleren Milch 31,5) d. h. also spez. Gew. der Milch minus spez. Gew. des Wassers.
s_2 = Laktodensimetergrade der untersuchten Milch.
f_1 = Fettgehalt der Stallprobe oder mittlerer Fettgehalt (3,5 %).
f_2 = Fettgehalt der untersuchten Milch.
φ = Größe der Entrahmung, ausgedrückt in g Fett, welche 1 l Milch von seiner ursprünglichen Beschaffenheit verloren hat.

Digitized by Google

Fall	Ist z. B. s_1	s_2	f_1	f_2	so wird: w = Proc. zugesetztes Wasser	p = Proc. entzogenes Fett
I	31,8	28,5	3,47	3,09	10,4	0,02
II	34,0	32,5	4,04	2,86	7,4	1,0
III	31,2	24,6	4,19	3,27	20,9	0,05
IV	29,6	31,8	4,20	2,10	0,14	2,18

Bei Milch I und III liegt daher ein Wasserzusatz, bei Milch IV eine Entrahmung, bei Milch II eine combinierte Fälschung: Wasserzusatz und Entrahmung vor.

Nachweis von Conservierungsmitteln.

a) Salicylsäure.

200 cc Milch werden nach Fleischmann mit ebensoviel Wasser verdünnt, unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure und etwas gelöstem salpetersauren Quecksilberoxyd auf 60° C. erwärmt, vom ausgeschiedenen Coagulum filtriert und das Filtrat 2 mal mit je 100 cc Äther ausgeschüttelt. Den abgehobenen Äther filtriert man durch ein trockenes Filter und läßt ihn in einem tarierten Becherglase freiwillig verdunsten. Nach weiterem Trocknen bei 80—100° C. kann man die Salicylsäure, welche in weißen Krystallen sich abgeschieden hat, event. wägen.

Man erkennt sie in der alkoholischen Lösung durch die violette Färbung, welche ein Tropfen einer 1%igen Eisenchloridlösung hervorruft.

Auch läßt sich die Menge annähernd colorimetrisch abschätzen, indem man Lösungen von bekanntem Salicylsäuregehalt mit der durch Eisenchlorid bewirkten Färbung vergleicht.

Remont prüft auf Salicylsäure, indem er 20 cc Milch mit 2—3 Tropfen Schwefelsäure und 20 cc Äther versetzt, tüchtig durchschüttelt, 10 cc Äther verdunstet, den Rückstand mit 10 cc 40%igen Alkohols aufnimmt und die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid prüft.

b) Benzoësäure.

250—500 cc Milch werden mit einigen Tropfen Kalkwasser alkalisch gemacht und im Hoffmeister'schen Schälchen unter Zusatz von etwas Gypspulver zur Trockne verdampft. Die trockene Masse wird fein gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und 3—4 mal mit 50 cc Spiritus von 50% kalt ausgeschüttelt.

Die saueren alkoholischen Auszüge, welche außer Benzoësäure noch Milchzucker ꝛc. enthalten, werden vereinigt, mit Barytwasser neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Letzteres wird abermals mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten fast reine Benzoësäure, höchstens mit Spuren von Fett und Aschenbestandteilen verunreinigt.

Zur quantitativen Bestimmung der Benzoësäure läßt man in einem kleinen gewogenen Becherglase bei 60° C. verdunsten, wägt, vertreibt die Benzoësäure auf dem Wasserbade durch Sublimation und wägt den Rückstand zurück.

Zur näheren Charakterisierung löst man die sublimierten Flimmerchen in warmem Wasser, setzt 1 Tropfen Natriumacetatlösung und neutrale Eisenchloridlösung zu, wodurch ein rötlicher Niederschlag von unlöslichem benzoësauren Eisenoxyd entsteht.

c) Borsäure bzw. Borax.

100 cc Milch werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht, eingedampft und verascht. Die Asche löst man in möglichst wenig conc. Salzsäure, filtriert von der Kohle ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Hierauf befeuchtet man mit ganz

Digitized by Google

schwach salzsäurehaltigem Wasser, durchtränkt den Krystallbrei mit Curcumatinktur und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart der geringsten Spur Borsäure erscheint der Rückstand zinnoberrot bis kirschrot, welche Farbe auch beim Verdünnen mit Wasser bleibt.

Die mit Curcuma geprüfte Asche giebt mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure übergossen und angezündet, eine grüne Flamme.

d) Soda.

Der Nachweis von Soda zur Milch läßt sich durch eine Bestimmung der Asche nur dann erbringen, wenn größere Mengen zugesetzt sein würden. Da indes nicht mehr als höchstens 1,5 g Soda pro Liter angewendet werden kann, weil bei dieser Menge die Milch schon einen Seifengeschmack annimmt, so ist diese Menge zu gering, um sich durch eine Aschenbestimmung erkennen zu geben.

Bachmeier bedient sich folgenden Verfahrens, welches gestattet, schon 0,3 g Soda pro 1 Liter nachzuweisen.

Zunächst muß eine mit Soda versetzte Milch stets, wenn auch schwach alkalisch reagieren. Nach 12 stündigem Stehen an einem kühlen Orte rahmt man dieselbe ab und giebt von der abgerahmten Milch 3 Proben zu je 15 cc in flache Porzellanschalen. Diesen setzt man verschiedene Mengen einer mäßig conc. Tanninlösung hinzu und zwar zur ersten Probe 3 cc, zur zweiten 5 cc, zur dritten 10 cc. Die Proben müssen nach dem Tanninzusatz noch alkalisch reagieren, andernfalls muß weniger Tannin zugesetzt werden.

Das Entnehmen mehrerer Proben neben einander unter Zusatz verschiedener Mengen Tanninlösung ist deswegen notwendig, weil die Schärfe der Reaktion von dem Sodagehalt im Verhältnis zum Tannin abhängt.

Ist Soda zugesetzt, so nimmt die Milch eine tief schmutzige, blaugrüne Farbe an, die auf Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure in ein vorübergehendes Rot übergeht. Milch ohne Sodazusatz zeigt durch diese Behandlung nach 12—20 stündigem Stehen nur ein fahles Grau.

Zum weiteren sicheren Nachweis eines Sodazusatzes bestimmt man in der Milchasche quantitativ die Kohlensäure, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Asche reiner Milch nicht mehr als 2% CO_2 enthält. Bei Zusatz von Soda (mit 41,2% CO_2 für wasserfreies Salz) muß sich mehr CO_2 ergeben.

e) Unterscheidung von frischer und gekochter Milch.

Frische Milch, mit etwas Guajaktinktur versetzt, färbt sich nach C. Arnold sofort oder nach wenigen Sekunden mehr oder weniger blau, während Milch, die auf 80° C. erwärmt war, ungefärbt bleibt. C. Arnold schreibt die Reaktion dem Vorhandensein von Ozon in der Milch zu.

Ob Milch „frisch" ist, erfährt man auch durch eine einfache Kochprobe, bei welcher frische Milch nicht gerinnt.

Die Milchfehler.

Unter Milchfehler versteht man eine abnorme Beschaffenheit der Milch, welche zu Störungen im Molkereibetriebe Veranlassung giebt. Ihre Ursache ist entweder auf eine veränderte chemische Beschaffenheit oder, und zwar meist auf das Vorhandensein und Überhandnehmen von bestimmten Bakterien zurückzuführen. Bekannte und teilweise auch in ihren Ursachen erkannte Milchfehler sind folgende:

Die „blaue" Milch. Sie ist die Folge des massenhaften Auftretens des Bacillus cyanogenus, des Bacillus der blauen Milch, und ist an blauen Flecken zu erkennen, welche auf der Oberfläche der Milch nach einem längeren oder kürzeren Stehen derselben sich bemerkbar machen.

Digitized by Google

Die „rote" Milch kann ihre Ursache in einem roten Farbstoff des Futters oder im Hinzutritt von Blut zur Milch oder auch in bestimmten, einen roten Farbstoff erzeugenden Bakterien haben.

Die „schleimige" oder „fadenziehende" Milch wird erzeugt durch mehrere verschiedenartige Bakterien. Als solche, das Fadenziehen der Milch verursachende Bakterien sind von Schmidt-Mühlheim Mikrococcen erkannt, welche nach Löffler Bacillen sein sollen, ferner der Kartoffelbacillus und ein weiterer Mikrococcus von Hüppe und neuerdings der Bacillus lactis viscosus von Adametz. Der Organismus der in Holland, Schweden und Norwegen zur Herstellung von Käse verwendeten fadenziehenden Molke, in Holland lange Wei genannt, ist ein Mikrococcus; derselbe vermag nach Weigmann ebenfalls die Milch fadenziehend zu machen.

Die „geltige" Milch, die „räße" oder „salzige" Milch, auch die „bittere" Milch scheinen Milchfehler zu sein, welche auf Euterentzündung und dadurch hervorgerufene chemische Veränderung der Milch in oder außerhalb des Euters der Kühe zurückgeführt werden müssen. Bitter kann auch die Milch von altmelkenden Kühen sein, oder es kann diese Eigenschaft auch auf Verfütterung von bitteren Futtermitteln zurückgeführt werden.

Das „Käsigwerden" der Milch und des Rahmes besteht darin, daß Milch oder Rahm ohne Eintritt einer Säuerung beim Stehen rasch und vorzeitig käsig wird, sodaß eine Verbutterung gar nicht oder nur schlecht vorgenommen werden kann. Hüppe führt diesen Fehler auf das Vorhandensein von Buttersäurebacillen zurück.

Außer diesen bekannteren Milchfehlern giebt es noch andere, vereinzelt auftretende, deren Ursache wohl meist auch auf die Thätigkeit von Bakterien zurückzuführen sein dürfte. Die Auffindung der Ursache solcher Milchfehler wird daher vornehmlich durch bakteriologische Untersuchungen an Ort und Stelle möglich sein. Zur Verhütung von großen, lange andauernden Störungen im Molkereibetriebe und namentlich bei der Käsefabrikation macht sich aber die Notwendigkeit geltend, mit Hülfe einfacher Methoden solche Milchfehler rasch erkennen zu können. Der Landwirt soll in der Lage sein, nach dem erstmaligen Auftreten einer Abnormität der Milch, an der Hand solcher einfacher Methoden die Milch der einzelnen Kühe seines Stapels untersuchen zu können, um nach Auffindung der Kuh, welche die fehlerhafte Milch liefert, diese ausschließen und sich so vor größerem Schaden bewahren zu können.

Als solche Methoden, welche namentlich im Interesse der Käsebereitung kranke Milch erkennen lassen sollen, sind vorgeschlagen und haben sich teilweise bewährt die vorstehend beschriebene Caseïnprobe von Schaffer S. 368, die Gährprobe von Walther und Gerber S. 367 und die Labgährprobe von Diethelm S. 369.

Maßregeln für den Milchhandel.

Für die Kontrolle der Handelsmilch sind sowohl im Interesse des reellen Milchlieferanten, wie des Konsumenten die strengsten Maßregeln angebracht. Schwierig aber ist hierbei die Frage, welche zulässigen Grenzzahlen für den Gehalt einer reinen Milch aufgestellt werden sollen? Denn der Gehalt natürlicher und reiner Milch besonders an Fett ist außerordentlich verschieden je nach der örtlichen Viehrasse, den einzelnen Individuen, der Fütterung, Pflege ꝛc. und kann unter Umständen durch besondere Verhältnisse, wie plötzlichen Futter- und Witterungswechsel, Krankheiten der Tiere ꝛc. außerordentlich beeinflußt werden.

Das Königl. Preuß. Ministerium hat daher in einer Verfügung vom Jahre 1884 von der Festsetzung allgemein gültiger Minimalwerte (Minimalgehalt an Fett ꝛc.) ganz abgesehen und die näheren Bestimmungen den Bezirksregierungen bzw. den Ortspolizeibehörden überlassen.

Digitized by Google

Das Kaiserliche Gesundheitsamt[26]) empfiehlt für die Marktkontrolle der Milch folgende allgemeine Gesichtspunkte:

„1. Der Verkauf von Milch, welche soweit sauer geworden ist, daß sie beim Kochen gerinnt, ist nach Möglichkeit zu verhindern.

2. Der Verkauf von Biestmilch unter der Bezeichnung Milch ist unstatthaft, da ihre Zusammensetzung wesentlich von derjenigen der Milch abweicht, und da sie vermöge ihres reichlichen Salzgehaltes, vielleicht auch noch aus anderen Ursachen, erfahrungsgemäß geeignet ist, Verdauungsstörungen, wenigstens bei kleinen Kindern, herbeizuführen. Ebenso ist blaue, schleimige, bittere und rote Milch, überhaupt Milch mit irgend welchen ungewöhnlichen Eigenschaften, sowie Milch von Tieren, welche an schweren Allgemeinerkrankungen leiden, als nicht geeignet für die Ernährung des Menschen zu betrachten.

3. Der Zusatz von Conservierungsmitteln, wie kohlensaures Natrium, Salicylsäure, Borax, Borsäure, zur Milch ist ebenfalls zu verbieten, da diese Substanzen sich im menschlichen Körper nicht indifferent verhalten und da es unter Benutzung der conservierenden Wirkung niedriger Temperaturen leicht gelingt, die Milch ausreichend lange vor Zersetzung zu schützen.

4. Berücksichtigt man die Wichtigkeit des Fettes in seiner Bedeutung als Nährstoff, so leuchtet ein, daß es nicht gleichgültig ist, ob Milch mit ihrem natürlichen Fettgehalte oder entrahmte Milch genossen wird. Es würde daher erwünscht sein, daß die Milch im Handel mit deutlicher Bezeichnung der Gefäße als volle Milch oder als abgerahmte feilgehalten werde. Von der Milch im Verkehre würde demnach zu fordern sein, daß sie, falls sie nicht die Eigenschaften der vollen Milch besitzt, ausdrücklich als abgerahmte Milch, Magermilch ꝛc. angeboten werde.

Es empfiehlt sich demnach, eine Vorschrift folgenden Inhaltes zu erlassen:

Die in den Verkehr kommende, zum menschlichen Genusse bestimmte Handelsmilch muß, sofern sie nicht durch eine entsprechende Bezeichnung (Magermilch, abgerahmte Milch u. dergl.) als minderwertig kenntlich gemacht wird, bei 15° C. ein spez. Gewicht von 1,029 bis 1,034 haben[27]). Dieselbe darf nicht weniger als 2,4% Butterfett und 10,9% Trockenbestandteile enthalten. Sollte in vereinzelten Fällen das spez. Gewicht nicht innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen liegen, wohl aber der Gehalt an Fett und Trockensubstanz, so soll dies letztere Moment für die Beurteilung der Milch entscheidend sein[28]).

Eine Erhöhung der vorstehenden Anforderungen innerhalb der Einzelstaaten wird hierdurch nicht ausgeschlossen.

Eine Bestrafung wegen Übertretung dieser Vorschrift tritt nicht ein, wenn der Verkäufer, event. durch die Stallprobe, nachweist, daß die geringere Beschaffenheit der Milch in einer nach ihrer Gewinnung von der Kuh vorgenommenen Veränderung ihren Grund nicht hat."

---

[26]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 1886. Bd. I. S. 24 bzw. 40.

[27]) Das spez. Gewicht der halbabgerahmten Milch liegt wegen des veränderten Fettgehaltes durchschnittlich 0,002° höher und schwankt zwischen 1,031—1,036; das der ganz abgerahmten oder centrifugierten Milch ist durchweg um 0,003 bis 0,005° höher, es schwankt zwischen 1,032—1,037 und beträgt im Mittel 1,0345.

[28]) Nach früheren Vorschlägen (1882) sollte halbe Milch d. h. teilweise entrahmte Milch ein spez. Gewicht von mindestens 1,031 und höchstens 1,036, einen Fettgehalt von mindestens 1,5% und einen Trockenrückstand von mindestens 9,5% haben. Magermilch d. h. völlig entrahmte Milch sollte ein spez. Gewicht von mindestens 1,032 bis höchstens 1,038, einen Fettgehalt von mindestens 0,5% und einen Trockenrückstand von mindestens 9% besitzen. Letztere Forderungen sind später (in der Veröffentlichung von 1886) nicht geltend gemacht.

Digitized by Google

Vorschriften für die Probenahme und Kontrolle der Milch.

Nachdem die Milch auf äußeres Aussehen, Färbung, Geruch und Geschmack geprüft ist, muß dieselbe:

1. In den Gefäßen tüchtig durchgemischt werden, indem man entweder einen Schöpflöffel wiederholt in dem Gefäß auf- und niederbewegt oder die Milch in ein anderes reines und trocknes Gefäß ausgießt, dann wieder in das erste Gefäß zurückgießt und dieses 2—3 mal wiederholt.

2. Von der gut durchgemischten Milch wird in ein Standgefäß eingefüllt und wenn sie darin schaumfrei geworden ist, das spez. Gewicht bzw. die Grade mittelst des Laktodensimeters bestimmt, welches ein Skalenaräometer sein soll.

Das Laktodensimeter muß für Milch von 15° C. eingestellt sein und sollen die Gradeabstände mindestens 5 mm betragen (wie bei Soxhlet's Milcharäometer oder bei dem Laktodensimeter von Hartgummi nach Recknagel).

Die Richtigkeit des geprüften Laktodensimeters ist von Zeit zu Zeit zu kontrollieren.

3. Die Temperatur der Milch ist mit einem genauen Thermometer zu ermitteln und ist darnach die Gradzahl nach der Reduktionstabelle (No. VIII am Schluß) zu reduzieren.

4. Zeigt eine Vollmilch, reduziert auf 15° C., weniger als 29,5 Grad oder mehr als 34 Grad, so ist eine gute Durchschnittsprobe von ½—1 l behufs genauer Bestimmung des Fettgehaltes durch einen chemischen Sachverständigen zu entnehmen und in ein reines trocknes farbloses Glasgefäß zu füllen.

Dasselbe muß geschehen, wenn eine als Abrahmmilch verkaufte Milch weniger als 33 Grad zeigt.

Hat Vollmilch zwischen 29,5—34 Grad bei 15° C., so kann der Fettgehalt durch das Cremometer oder Feser's Laktoskop kontrolliert werden. In zweifelhaften Fällen darf jedoch diese Prüfung mit dem Laktodensimeter, dem Cremometer bzw. dem Laktoskop nie allein maßgebend sein.

5. Die genaue Bestimmung des Fettes hat entweder gewichtsanalytisch oder nach der aräometrischen Methode von Fr. Soxhlet zu erfolgen. Auch sind neben der genauen Ermittelung des Fettgehaltes, des spez. Gewichtes, der Trockensubstanz, der Reaktion, seitens des chemischen Sachverständigen alle anderen, vorstehend beschriebenen Untersuchungsmethoden, welche eine Verfälschung der Milch erhärten können, genau auszuführen, z. B. Bestimmung des spez. Gewichts der Milch und des Serums, Prüfung auf Salpetersäure ꝛc.

6. Weil aber die Milch durch allerlei zufällige Umstände z. B. durch Rasse, Alter, Laktationszeit, Art der Fütterung, Wechsel derselben, plötzliche Temperaturänderungen oder Regenfälle bei Weidegang und Grünfütterung vorübergehend eine abnorme Beschaffenheit annehmen kann, so ist in allen fraglichen Fällen, wo eben es angeht, die Stallprobe vorzunehmen und zwar um so mehr, je kleiner die Stallung und je geringer die Abweichung von den lokalen Grenzzahlen ist.

7. Die Stallprobe hat innerhalb der nächsten 2—3 Tage nach der Probenahme der fraglichen Milch zu erfolgen, und zwar in Gegenwart des kontrollierenden Polizeibeamten; bei derselben ist zu vermerken:

a) Anzahl der vorhandenen milchenden Kühe, von denen die fragliche Milch stammt,

b) Ernährung und Gesundheitszustand, Rasse, Alter und Laktationszeit derselben (d. h. Entfernung von dem letzten Kalben),

c) Art der Fütterung unter besonderer Berücksichtigung eines etwa inzwischen eingetretenen Futterwechsels, oder Änderung der Witterung,

d) Die Zahl der Melkzeiten und von welcher Melkzeit (ob Morgen-, Mittag- oder Abendmilch) die gelieferte Milch stammt.

Digitized by Google

8. Die zu melkende Milch wird in reinen, vorher von jeglichem Wasser entleerten Gefäßen gesammelt und jede Kuh vollständig ausgemolken.

9. Von der so gemolkenen frischen Milch sind soviel Einzelproben zu entnehmen, als zum Milchtransport gelangen und untersucht worden sind. Wird sämtliche Milch gemischt zum Transport gebracht, so mischt man auch jetzt die sämtliche ermolkene Milch der betreffenden Melkzeit sorgfältig durcheinander und nimmt davon wie unter 4 Durchschnittsprobe. Kommt die Milch von einzelnen Kühen bzw. in einer Anzahl Transportkannen partienweise zum Versandt, so nimmt man eine diesen Partien entsprechende Anzahl Proben.

10. Die entnommene Durchschnittsprobe (bzw. Proben) wird auf 15—18° C. abgekühlt und dann an Ort und Stelle mit dem Laktodensimeter geprüft. Die Bestimmung des spez. Gewichtes wird thunlichst am folgenden Tage von dem chem. Sachverständigen wiederholt.

11. Die abgekühlten Proben werden in reine trockne Flaschen gefüllt, die Flaschen mit reinen Korken verschlossen, versiegelt und sorgfältig (in Sägespähnen oder Strohhäcksel) verpackt sofort an den chem. Sachverständigen geschickt.

Abgerahmte Milch, Rahm, Buttermilch, Molken.

Diese werden im allgemeinen in derselben Weise wie Vollmilch untersucht.

Welche Modifikationen in der aräometrischen Methode der Fettbestimmung bei der abgerahmten Milch innezuhalten sind, ist schon S. 354 angeführt.

Bei Rahm, Buttermilch und Molken wird die Fettbestimmung am besten gewichtsanalytisch ausgeführt oder man verdünnt z. B. den Rahm für die aräometrische Methode je nach dem Fettgehalt mit der 3—5fachen Menge Wasser.

Condensierte Milch.

Die Untersuchung der condensierten Milch zur Beurteilung ihres Handelswertes soll sich auf folgende Bestimmungen erstrecken: Wassergehalt, Fett, Milchzucker, Rohrzucker, Proteïne und Asche.

Man nimmt aus der Büchse eine etwas größere Menge heraus und treibt sie, um eine gleichmäßige Mischung zu erzielen, durch ein Drahtsieb.

1. Bestimmung des Wassers bzw. der Trockensubstanz.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz bzw. des Wassergehaltes werden 0,5—1,0 g der gesiebten Probe mit etwa 5 cc Wasser vermengt, auf dem Wasserbade eingedampft und so lange bei 100—110° C. getrocknet, bis Gewichtsconstanz eingetreten ist. Bei Anwendung einer größeren Menge Substanz muß dieselbe mit Sand eingetrocknet werden und kann dann die Trockensubstanz zugleich zur Fettbestimmung benutzt werden.

Am sichersten trocknet man auch hier den Rückstand vollständig bei 100° C. im Vakuum aus.

2. Bestimmung des Fettes.

Siehe oben unter Vollmilch S. 360. Auch kann das Fett zugleich mit den Proteïnstoffen bestimmt werden.

Digitized by Google

3. Bestimmung der Proteïnstoffe.

Die Proteïnstoffe können entweder nach Kjeldahl als Gesamt-N-Substanzen oder besser nach Ritthausen bestimmt werden. Nach letzterer Methode werden 2 g der gesiebten Probe mit ca. 400 cc Wasser verdünnt und genau wie natürliche Milch S. 364 weiter behandelt. Da mit den Proteïnstoffen zugleich auch alles Fett ausgefällt wird, so kann der Niederschlag zugleich zur Fettbestimmung benutzt werden. Man nimmt alsdann das vorher getrocknete und gewogene Filter samt Niederschlag mittelst eines Platinspatels aus dem Trichter, wickelt dasselbe in eine Papierrolle und bringt es in den Soxhlet'schen Extraktionsapparat, indem man den Trichter sowie den Platinspatel mit Äther abspült. Der entfettete Niederschlag wird sodann über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis er hellblau und erdig aussehend geworden ist, worauf man ihn bis zur Gewichtsconstanz im Luftbade weiter trocknet und wägt; darauf wird die Masse zuerst vorsichtig, dann stärker geglüht, die Asche gewogen und in Abzug gebracht.

4. Bestimmung des Milchzuckers.

Die Bestimmung des Milchzuckers führt man am besten nach Fr. Soxhlet aus. Die Verdünnung und der Zusatz von Kupfervitriol und Kalilauge zur Beseitigung der Proteïnstoffe erfolgt in derselben Weise wie vorhin bzw. nach S. 365. Die Flüssigkeit wird sodann auf 500 cc aufgefüllt, durchgemischt und filtriert. 100 cc des Filtrates werden zu 50 cc kochender Fehling'scher Lösung gesetzt, 6 Minuten lang gekocht und nach S. 365 weiter behandelt.

5. Bestimmung des Rohrzuckers.

Zur Bestimmung des Rohrzuckers werden 200 cc des Filtrates in der bei Rohrzucker S. 230 angegebenen Weise invertiert und in einem aliquoten Teil der Invertzucker bestimmt. Da der erhaltene Invertzucker aus invertiertem Milchzucker und invertiertem Rohrzucker besteht, so erhält man die Menge des Rohrzuckers aus der Differenz. Die Berechnung geschieht in der Weise, daß man von der bei der Invertzuckerbestimmung erhaltenen Menge Kupfer die bei der Milchzuckerbestimmung (bei Anwendung gleichen Quantums) erhaltene und entsprechende Menge abzieht, die verbleibende Kupfermenge auf Invertzucker und letzteren durch Multiplikation mit 0,95 auf Rohrzucker umrechnet.

Der Rohrzucker kann auch durch Polarisation bestimmt werden. Man nimmt dazu einen Teil des durch die Fällung der Eiweißkörper erhaltenen Filtrates. Die Angabe des Polarimeters bezieht sich auf die Summe von Milch- und Rohrzucker und muß die vorstehend gefundene Menge Milchzucker auf ihren Rotationswinkel umgerechnet und dieser Winkel von dem gefundenen gesamten Drehungswinkel abgezogen werden (vergl. S. 365).

6. Bestimmung der Asche.

2—5 g der gesiebten Probe werden in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann wie bei Milch S. 365 eingeäschert.

Auf Conservierungsmittel untersucht man die condensierte Milch wie die natürliche Milch nach S. 371.

Digitized by Google

Käse.

Die Käsemasse wird bei harten Käsen mit der Kartoffelreibe zerrieben, bei mittelweichen Käsen zerschnitten und in einer Fleischhackmaschine (oder auch mit dem Messer) sehr fein zerstückelt, während die Weichkäse in der Reibschale nur zerquetscht und tüchtig durch einander gearbeitet werden. Weil aber durch das Zerreiben oder Zerbröckeln einer größeren Menge Käse nicht unbedeutend Wasser verdunstet, so kann man auch zweckmäßig aus dem ganzen Käse — wie bei Zuckerrüben — keilförmige Stücke ausstechen und diese für die einzelnen Bestimmungen verwenden.

1. Wasser.

Ca. 5 g der möglichst zerkleinerten Masse oder besser der keilförmig ausgestochenen Stücke des Käses werden in Trockenkölbchen bei 100—105° C. bis zur Gewichts-Constanz getrocknet. Am zweckmäßigsten ist es, das Austrocknen im luftleeren Raum bei 100° C. auszuführen.

2. Casein bzw. Stickstoff-Substanz.

Etwa 2 g werden wie üblich nach Kjeldahl verbrannt und der gefundene N mit 6,25 multipliciert.

Über Trennung und Bestimmung der einzelnen N-Verbindungen vergl. unter Futtermittel S. 212 bzw. Vollmilch S. 363.

3. Fett.

10 g der Käsemasse werden in einen Mörser gebracht, auf dessen Boden sich eine entsprechende Menge geglühter Sand befindet; man stellt den Mörser einige Stunden in den Trockenschrank, zerreibt darauf die Masse mit dem Sand, füllt in die übliche Papierhülse, spült die Schale mit Äther aus und extrahiert in dem Fettextraktionsapparat. Nach 2—3stündiger Digestion wird der Rückstand aus der Papierhülse herausgenommen, nochmals fein verrieben und weiter etwa 2 Stunden extrahiert. Oder man entnimmt dem Käse an verschiedenen Stellen kleinere keilförmige Stücke, wägt hiervon schnell ca. 10 g ab, extrahiert diese erst für sich einige Stunden mit Äther, verreibt darauf die Masse mit Sand und extrahiert diese vollständig.

4. Milchzucker.

Derselbe wird meistens aus der Differenz der Summe von (Wasser + Casein + Fett + Salze) von 100 angenommen. Wenn derselbe direkt bestimmt werden soll, so muß die Käsemasse erst entfettet werden; man extrahiert deshalb eine bestimmte Menge (etwa 5 g) besonders oder verwendet einen aliquoten Teil (etwa die Hälfte) der bei der Fettbestimmung erhaltenen, entfetteten Masse, extrahiert diese mit Wasser, bringt auf ein bestimmtes Volumen, und bestimmt in einem aliquoten Teil des wässerigen Auszuges den Milchzucker wie bei Milch (S. 365).

5. Salze.

Die Hälfte der bei der Fettbestimmung erhaltenen, entfetteten Masse (oder auch 5 g der ursprünglichen zerriebenen Masse nach dem Eintrocknen) werden wie üblich eingeäschert (vergl. S. 365).

Digitized by Google

6. Nachweis von fremden Zusätzen bzw. Verfälschungen und abnormen Bestandteilen.

a) Farbstoff.

Beim Käse pflegen dieselben Farbstoffe wie bei Butter — nur hier in alkalischer Lösung, während bei Butter in Öl-Lösung — angewendet zu werden; auch kann der Nachweis in derselben Weise erfolgen (vergl. S. 393).

b) Kochsalz und mineralische Bestandteile.

Die Menge des regelmäßig zugesetzten Kochsalzes erfährt man dadurch, daß man die Asche in Wasser löst, das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen auffüllt und hiervon einen aliquoten Teil mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung titriert.

Sollten Zusätze von Gyps, Schwerspat, Kreide, wie sie vereinzelt vorgekommen sein mögen, vermutet werden, so können dieselben in der Asche mit Leichtigkeit nachgewiesen werden, da die Asche der Käse neben Kochsalz vorwiegend aus phosphorsaurem Calcium besteht.

Mehr Beachtung verdienen: Kupfer, Blei und Zink 2c., welche durch die Verpackung in den Käse geraten können. Dieselben lassen sich nach Entfernung des Fettes durch Einäschern unter Zusatz von Soda und Salpeter, Lösen der Asche in Salpetersäure oder Salzsäure, Fällen mit Schwefelwasserstoff 2c. nachweisen.

c) Mehl- bzw. Kartoffelbrei.

Diese Zusätze sind vereinzelt (der von Kartoffelbrei öfters) beobachtet worden.

Zu ihrem Nachweis wird die zerriebene Käsemasse entfettet, dann mit Wasser extrahiert und der Rückstand nach S. 231 quantitativ auf Stärke untersucht. Qualitativ prüft man denselben durch Zusatz von Jodlösung unter dem Mikroskop.

d) Fremde Fette.

Bei der Bereitung von sog. „Kunst- oder Oleomargarinkäse" aus Magermilch wird das der Vollmilch entzogene Fett durch Zusatz von Schmalzfett oder Oleomargarin ersetzt.

Man extrahiert eine größere Menge (mehrere g) Fett aus dem fraglichen Käse, filtriert dasselbe nach dem Schmelzen und untersucht es wie Butterfett nach S. 384 u. f. f. auf fremde Fette.

e) Urinbestandteile.

Gewisse Käse, Handkäse und imitierte Limburger 2c. pflegt man mitunter in Urin zu legen, um ihnen rasch den Charakter der Reife zu ertheilen.

Zum Nachweis dieser unsauberen Manipulation behandelt man etwa 100 g der fein zerriebenen Käsemasse mit verdünnter Natronlauge, filtriert, erhitzt das Filtrat zum Kochen und gießt in verdünnte, heiße Schwefelsäure. Die sich hierbei abscheidende, krystallinische Masse wird filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in einer Porzellanschale mit Salpetersäure zur Trockne verdampft; der etwa verbleibende rötliche Rückstand färbt sich auf Zusatz von Ammoniak purpurrot, auf weiteren Zusatz von Kali blau. Durch diese Murexidprobe lassen sich sehr geringe Mengen Harnsäure nachweisen.

Digitized by Google

f) Käsegift.

Durch Genuß von Käse sind mitunter Erkrankungen (bestehend in Blutandrang zum Kopf, Kopfschmerz, Doppeltsehen 2c.) hervorgerufen worden; man hat daher ein spezifisches Käsegift angenommen und glaubte A. Völcker seiner Zeit dieses in einem Überschuß an freien Fettsäuren annehmen zu sollen. Es dürfte jedoch wohl keinem Zweifel unterliegen, daß ein solches Käsegift zu der Gruppe der „Ptomaïne" gehört.

In der That konnte C. Vaughan[29]) in Käsen, deren Genuß die Erkrankung von 300 Personen zur Folge gehabt hatte, durch Extrahieren mit Alkohol und Verdampfen des letzteren bei niedriger Temperatur nadelförmige Krystalle darstellen, welche auf der Zungenspitze eine scharfe, brennende Empfindung, Trockenheit und Konstriktion im Schlunde, sowie Diarrhoe hervorriefen. Er stellte einen wässerigen Auszug aus dem Käse her, versetzte mit Natronlauge im Überschuß, durchschüttelte mit Äther, ließ diesen in der Kälte verdunsten, löste den Rückstand in Wasser und durchschüttelte abermals mit Äther; beim Verdunsten dieses Ätherauszuges im Vakuum hinterblieben dieselben nadelförmigen Krystalle, welche die obigen Wirkungen hervorriefen.

Wurde der wässerige Auszug verdunstet, so wirkte der Rückstand nicht giftig; mithin scheint das Gift bei oder unter 100° C. flüchtig zu sein.

7. Käsefehler.

Das Eintreten von fehlerhaften Gährungserscheinungen während der Reifung der Käse ist zumeist auf die Thätigkeit gewisser Organismen, Bakterien, Hefen- oder Schimmelarten zurückzuführen. Diese Organismen sind entweder schon in der Milch enthalten, welche zur Verkäsung verwendet wird, oder sie gelangen während der Herstellung oder während der Reifung im Käsekeller in die Käse. Außer diesen, besser Gährungsfehler bezeichneten Käsefehlern giebt es noch solche, welche durch fehlerhafte und unachtsame Fabrikation entstehen. Im ganzen ist noch sehr wenig über die Ursache der Käsefehler bekannt, wahrscheinlich weil die Ursachen zu vielerlei sind und zu den Ursachen, welche durch fehlerhafte Milch bzw. gewisse Organismen bedingt werden, noch fehlerhafte Herstellung und Behandlung hinzukommen, sodaß es meist unmöglich ist, den eigentlichen Grund aufzufinden.

Das „Blähen" der Käse. Es besteht darin, daß die Käse schon im Beginn oder auch während der Dauer der Fabrikation sich stellenweise aufblähen und später, wenn sie reif sind, eine sehr unregelmäßige Lochung besitzen. Aber auch der Geschmack solcher Käse ist nicht fein, weshalb sie dann im Handel ziemlich entwertet sind. Sie schmecken meist eigentümlich süßlich, scharf und nicht mild, sauer und sogar faulig.

Am öftesten und heftigsten tritt das Blähen bei den Weichkäsen auf, weil dieselben viel Molke in sich schließen und der Milchzucker derselben leicht gährt.

Die Ursachen solcher Blähungen sind sicher gewisse Bakterien und Pilze, welche einen Bestandteil der Milch, meist den Milchzucker, auch das Casein, unter Bildung von Gasen zu zerlegen vermögen und dies um so heftiger thun, in je größerer Anzahl sie in der Milch enthalten sind und je günstiger die Temperatur für ihre Lebensthätigkeit und Vermehrung ist. Da es solcher Bakterien gewiß eine große Menge giebt, so sind auch die Ursachen der Blähungen sehr mannigfaltiger Art. Unsere bisherige Kenntnis der Ursachen aller Milch- und Käsefehler ist aber aus Erfahrungen

[29]) Zeitschr. f. physikal. Chemie. Bd. 10. S. 146 u. Chem. Centr.-Bl. 1886. S. 70 und 405.

Digitized by Google

der Praxis geschöpft und diese Erfahrungen gehen dahin, daß alle Milchfehler, welche auf starken Zersetzungen der Milchbestandteile beruhen, solche Blähung hervorrufen können.

So sind Krankheiten der Milch, welche auf Krankheiten der Tiere, namentlich Euterkrankheiten und auf gewisse Geschlechtszustände der Tiere, wie Rindern, Biestmilch (Colostrum) zurückzuführen sind, ferner Unreinlichkeit der Gefäße, schlechtes Ausmelken, langes Stehenlassen der Milch in warmen, schlecht ventilierten Ställen oder Räumen Ursachen zu Blähungen der Käse.

Auch die Fütterung kann der Grund zu solchen Fehlern werden, namentlich wenn verdorbenes Futter oder aus Fabrikabfällen bestehendes Futter, wie Trestern gegeben wird, ferner schlechtes Wasser, welches aus der Jauche Zuflüsse erhalten hat und somit eine große Menge Bakterien enthält, welche Fäulnis hervorrufen. Hierbei sind es nicht die gährenden und faulenden Futtermittel selbst, welche in den Körper aufgenommen, an die Milch solche Fäulnisbakterien abgeben, sondern die meist damit zusammenhängende Diarrhöe der Kühe und Beschmutzung des Euters derselben sind die direkte Ursache der Übertragung der Bakterien in die Milch. Auch verdorbenes Lab oder solches, welches aus faulig gewordenen Mägen hergestellt ist, ferner die Auflösung von Lab in fehlerhafter Milch oder in Molke von fehlerhafter Milch oder in fauligem Wasser und endlich Fehler in der Fabrikation und der Behandlung der Käse können Ursachen zur Blähung werden. Namentlich eine unrichtige Bearbeitung des Bruches, wodurch derselbe teilweise viel Molke in sich enthält, und hohe Kellertemperatur sind oft Schuld. Kühlen der Käse, wenn nötig mit Eis und rasches Salzen heben den Fehler des Blähens häufig auf.

Der „Gläsler" oder blinde Käse ist Käse, welcher keine „Augen" besitzt. Dieser Fehler kommt fast nur bei der Fabrikation der Emmenthaler- bzw. Schweizer-Käse vor. Der Geschmack solcher Käse ist fast immer ein sehr guter, nur das Fehlen der „Augen" macht ihn für das Publikum minderwertig. Die Ursache dieses Gährungsfehlers liegt wahrscheinlich allein in einer zu kühlen Temperatur der Keller während der ersten Reifungszeit des Käses.

„Süßler" heißen solche Käse, welche sehr viele kleine Löcher, „Augen", enthalten. Ihr Geschmack ist nie fein und sie sind deshalb sehr minderwertig. Eugling hat gefunden, daß das Fehlen des Kalkes in der Milchasche Ursache dieses Fehlers sein kann.

„Blauer" Käse. Die Ursachen des Blauwerdens der Käse können verschiedene sein. Vor allem können gewisse Metallsalze, wie Eisen- und Kupfersalze, welche dadurch hineingelangen, daß die Milch mit eisernen, unverzinnten oder abgescheuerten und kupfernen Gefäßen längere Zeit in Berührung sind, die Ursache der Färbung sein.

Auch sind wahrscheinlich Bakterien, welche blauen Farbstoff erzeugen, die Veranlassung; wenigstens hat Hugo de Vries die in letzter Zeit in Nordholland stark auftretende „Blaue Krankheit" der Edamer Käse auf Bakterien zurückgeführt, obwohl es ihm nicht gelungen ist, des Organismus habhaft zu werden. Es ist sehr fraglich, ob der Organismus des blauen Käses derselbe wie der der blauen Milch ist.

Das „Grünwerden" des Käses wird ebenfalls durch kupferne Gefäße veranlaßt.

Bei der Herstellung von Käse aus Milch, welche durch höhere Temperatur sowohl der Außenluft als der Luft in den Meiereiräumen schon stark säuerlich geworden ist, wird immer ein Produkt erhalten, welches saueren Geschmack hat und im Innern hart und bröckelig ist. Meistens fault dann der Käse.

„Erstickte" Milch ist Milch, welche im kuhwarmen Zustande einige Zeit in geschlossenem Gefäße sich befunden hat, oder Milch, welche bei Gewitterluft in einem schlecht ventilierten Raum gestanden und einen dumpfen Geschmack angenommen hat; diese giebt ebenfalls fehlerhaften Käse. Dahin sollen auch die sogenannten Bockler gehören, Käse von eigentümlicher grünlicher Mißfarbe, einem sehr scharfen Geschmack und von penetrantem, ziegenartigem Geruch. Solche Käse sind natürlich sehr minderwertig.

Digitized by Google

Eine bröckelige Beschaffenheit des Teiges der Käse, welche manchmal soweit geht, daß die Käse zerfallen, scheint außer durch Verwendung schon sauer gewordener Milch meist durch Fehler bei der Herstellung verursacht zu werden.

Hartkäse zeigen manchmal Risse, welche mehr oder minder tief in den Käseteig hineindringen; die anliegenden Teile des Teiges sind dann trocken, hart, und von bitterlich schlechtem Geschmack und der Käse daher ebenfalls minderwertig. Sehr häufig sind solche Käse an diesen Stellen auch schimmelig.

„Fleckige" Käse mit weißlichen oder gelblichen, auch schwarzen Flecken und mit schmieriger Oberfläche sind schon durch das Ansehen und auch durch den schlechten, meist fauligen, bei schmierigen Käsen mehr scharfen Geschmack minderwertig.

Untersuchung von Lab-Essenzen bzw. Lab-Pulver.

Die ursprünglich von Fr. Soxhlet ausgearbeitete Methode der Ermittelung der Labstärke ist von W. Fleischmann (das Molkereiwesen 1875, S. 757) wie folgt abgeändert:

500 cc frische, süße Milch werden in einer Schale oder in einem Becherglase auf 35° C. erwärmt und mit 0,5 cc Labflüssigkeit (d. h. man verdünnt 5 cc der betreffenden Labflüssigkeit mit destilliertem Wasser zu 100 cc und nimmt hiervon 10 cc) versetzt; es entspricht also 1 Teil Labflüssigkeit 1000 Teilen Milch. Man rührt gut durch und beobachtet die Zeit, die bis zur Gerinnung der Milch vergeht in der Weise, daß man ein hineingebrachtes Thermometer von Zeit zu Zeit in der Milch hin- und herbewegt. In dem Moment, in welchem die Masse hinter dem bewegten Thermometer nicht mehr schließt, sondern zu brechen beginnt, wird die Reaktion als beendet angesehen.

Gesetzt, man habe bei der Prüfung einer Labsorte die Gerinnungsdauer bei 35° C. zu 3,55 Minuten gefunden, so würde sich die Milchmenge x, welche bei derselben Temperatur durch die gleiche Labmenge in 40 Minuten zum Gerinnen gebracht würde, wie folgt ergeben:

$$3{,}55 : 40 = 1000 : x \; (= 11268)$$

d. h. die Labflüssigkeit von vorstehender Stärke würde pro 1 Teil 11268 Teile Milch in 40 Minuten bei 35° C. zum Gerinnen bringen; ihre Stärke ist wie 1 : 11268.

Bei Labpulvern oder neuerdings eingeführten Labkapseln (hergestellt durch Extrahieren der Kälbermägen mit salzsäurehaltigem Wasser, Versetzen des filtrierten klaren Auszuges mit etwas gereinigtem Leim und Glycerin und Verdunsten dieser Flüssigkeit auf Glasplatten bei 40° C.) nimmt man eine bestimmte Gewichtsmenge, verteilt diese in 100 oder 500 cc Wasser und nimmt hiervon aliquote Teile.

Hat man die Labstärke einer Labessenz (bzw. eines Labpulvers) ermittelt und will wissen, wie viel davon zur Dicklegung einer bestimmten Menge Milch (etwa 500 l) erforderlich ist, so verfährt man wie folgt:

Ist die Labstärke wie oben bei 35° C. in 40 Minuten zu 11268 gefunden, so ist $11268 : 1 = 500 : x$ ($x = 0{,}044$ l) d. h. man gebraucht zur Dicklegung von 500 l Milch von dieser Labessenz 44 cc.

Will man in 20 Minuten dicklegen, so muß man die doppelte Menge

Digitized by Google

Lab anwenden. Wird das Dicklegen bei anderen Temperaturen als bei 35° C. bewirkt, so muß die Labstärke hierfür besonders ermittelt werden.

Die Kosten des Dicklegens von etwa 1000 l Milch bei 35° C. in 40 Minuten bei einem Preise der Labflüssigkeit von 2 Mark pro 1 l erfährt man, wenn die Labstärke wie oben 11268 ist, nach der Gleichung:

$$11268 : 1000 = 200 : y \quad (y = 17{,}7 \text{ Pfennige})$$

d. h. die Dicklegung von 1000 l Milch bei 35° in 40 Minuten kostet 17,7 Pfennige.

Butter.

Unter der einfachen Bezeichnung „Butter" versteht man ausschließlich das aus Kuhmilch durch mechanische Operationen erhaltene Speisefett. Alle anderen als Surrogate dienenden Fette müssen durch die Bezeichnung „Kunstbutter" oder „Margarinbutter" 2c. durch äußerliche Aufschriften und Anschläge unterschieden werden. Die Vermischung von Butter mit Margarine oder anderen Fetten zum Zweck des Handels mit diesen Mischungen ist nach dem Reichsgesetz vom 12. Juli 1887 verboten; nur bei der Herstellung der Margarine dürfen auf 100 Gewichtsteile der nicht der Milch entstammenden Fette 100 Gewichtsteile Milch oder 10 Gewichtsteile Rahm in Anwendung kommen.

Die im Handel vertriebene Butter ist von sehr verschiedener Beschaffenheit; der Wassergehalt schwankt von 7—35% und dementsprechend der Gehalt an Fett von 62—89%; im Mittel von etwa 300 Analysen von Kuhbutter und 11 Analysen von Kunstbutter wurde gefunden:

	Wasser %	Fett %	Casein %	Milchzucker %	Milchsäure %	Salze %
Kuhbutter . .	13,59	84,39	0,74	0,50	0,16	0,66
Kunstbutter .	10,57	85,82		1,14		2,47

Der Salzgehalt der Butter ist je nach dem Zusatz von Kochsalz — der bis zu 5% und mehr gehen kann — sehr verschieden.

Für die Probenahme ist zu beachten, daß diese an verschiedenen Stellen des zu untersuchenden Vorrates und zwar von der Oberfläche, vom Boden und aus der Mitte erfolgen muß.

Die Versendung und Aufbewahrung soll in Porzellan- oder gut glasierten Steingutgefäßen geschehen.

I. Allgemeine Untersuchung der Butter.

1. Bestimmung des Wassers.

Ca. 5—7 g Butter werden entweder in einem Trockenkölbchen etwa 6 Stunden lang unter öfterem Umschwenken in einem Trockenschrank bei 100—105° C., oder in einer mit geglühtem Sand halbgefüllten Platinschale erst auf dem Wasserbade und später im Trockenschrank bis zu annähernder Gewichtsconstanz getrocknet.

Digitized by Google

2. Fett.

Ca. 5 g Butter werden in einem mit Sand und Gyps hinreichend angefüllten Hoffmeister'schen Glasschälchen abgewogen, die Butter auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht, so daß das Fett evt. unter Umrühren mit einem kleinen Glasstab ganz in den Sand und Gyps einzieht, dann einige Zeit im Trockenschrank getrocknet, das Ganze pulverisiert und wie sonst mit Äther extrahiert.

3. Caseïn und Milchzucker.

Ca. 10 g Butter werden nach dem Trocknen auf einem Filter mit Äther von Fett befreit, mit absolutem Alkohol nachgewaschen, darauf mit Wasser behandelt. Im Filtrat oder in einem aliquoten Teil desselben bestimmt man den Milchzucker nach S. 365, während der Rückstand auf dem Filter nach Kjeldahl verbrannt und aus dem gefundenen N der Caseïngehalt durch Multiplikation mit 6,25 berechnet wird.

Auch kann man den mit Wasser extrahierten Filterrückstand, wenn das Filter vorher getrocknet und gewogen wurde, trocknen, wägen und einäschern; Gesamt-Rückstand minus Asche ergiebt Caseïn.

Oder man kann letzteres auch direkt durch eine Stickstoff-Bestimmung in 5 g Butter nach Kjeldahl ermitteln.

Der Milchzucker wird meistens nicht direkt bestimmt, sondern ergiebt sich aus der Differenz von (Wasser + Fett + Caseïn + Salze) von 100.

4. Salze.

5—10 g Butter werden getrocknet, auf einem Filter durch Auswaschen mit Alkohol und Äther von dem größten Teil des Fettes befreit und samt Filter verascht.

Um in der Asche das Kochsalz zu bestimmen, löst man dieselbe in Wasser, filtriert, bringt das Filtrat auf 100 oder 200 cc und bestimmt in einem aliquoten Teil das Chlor bzw. Chlornatrium durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

II. Untersuchung der Butter auf Reinheit.

Die Frage der Reinheit oder Echtheit einer Butter bezieht sich augenblicklich nicht allein auf Kuhbutter, ob dieser etwa fremde Fette zugesetzt sind, sondern nach dem Gesetz vom 12. Juli 1887 auch auf Kunstbutter, ob dieser pro 100 Teile fremdes Fett nicht etwa mehr als 100 Gewichtsteile Milch oder 10 Gewichtsteile Rahm zugesetzt sind.

Es kommt daher nicht nur darauf an, in Kuhbutter geringe Mengen fremder Fette, sondern auch umgekehrt in Kunstbutter geringe Mengen Kuhbutterfett nachzuweisen.

Die für diese Zwecke in Vorschlag gebrachten Verfahren sind folgende:

1. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt des Fettes und der Fettsäuren.

Über die Ermittelung des Schmelz- und Erstarrungspunktes vergl. unter „Öle und Fette" S. 400.

Hier sei nur erwähnt, daß das Kuhbutterfett bei 30,5—34° C. schmilzt und bei 19—20° C. wieder erstarrt, während andere Fette zum

Digitized by Google

Teil sehr abweichende Schmelz- und Erstarrungspunkte haben (vergl. die Übersichtstabelle unter „Öle und Fette" 2c.). Der Schmelz- und Erstarrungspunkt des natürlichen Fettes wie der ausgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren giebt indes keinen sicheren Anhaltepunkt zum Nachweis fremder Fette in der Kuhbutter oder dieser in der Kunstbutter.

2. Bestimmung des spez. Gewichtes des Fettes.

Die Bestimmung des spez. Gewichtes wird für das ausgeschmolzene und filtrierte Butterfett entweder bei gewöhnlicher Temperatur nach dem S. 398 unter „Öle und Fette" 2c. für feste Fette angegebenen Verfahren ausgeführt oder auch nach dem Vorschlage von Estcourt und E. Königs für geschmolzenes, flüssiges Butterfett bei 100° C.

E. Königs füllt zu dem Zweck ein Cylinderröhrchen (Reagenzröhrchen) mit dem klaren Fett, hängt letzteres bis fast zur Mündung in ein Wasserbad, erhitzt dieses zum Kochen und bestimmt das spez. Gewicht mit Hülfe eines eigens konstruierten Aräometers[30]), welches mit einer Skala von 0,845 bis 0,870 versehen ist. Reines Kuhbutterfett hat bei dieser Temperatur ein spez. Gewicht von 0,865—0,868 (Mittel 0,867), andere Fette ein niedrigeres spez. Gewicht, z. B. Kunstbutterfett 0,859, Rinderfett und Hammelfett 0,860, Schweineschmalz und Pferdefett 0,861; Gemische dieser mit Kuhbutter daher 0,859—0,865. Um diese sog. Buttergrade bei 100° C. in Grade des spez. Gewichtes d. h. auf gleiches Vol. Wasser von 100° C. zurückzuführen, hat man die gefundenen Grade mit 1,039 zu multiplizieren.

Nach James Bell schwankt das spez. Gewicht des Kuhbutterfettes bei 37,8° C. von 0,911—0,913, während von anderen tierischen Fetten bei dieser Temperatur zwischen 0,9028—0,9046; das Kunstbutterfett hat bei 15—20° C. ein spez. Gewicht von 0,9077.

Unter Umständen kann daher das spez. Gewicht als Vorprobe mitdienen.

3. Optisches Verhalten des Butterfettes.

Betrachtet man ungeschmolzene d. h. nicht krystallisierte Milchbutter bei gekreuzten Nicol'schen Prismen im Polarisationsmikroskop, so bleibt das Gesichtsfeld dunkel, während alle einmal geschmolzenen und beim Erkalten krystallinisch gewordenen Fette unter denselben Verhältnissen helle Bilder mit dunklem Untergrunde liefern.

Dieses schon 1874 von J. Campbell Brown beobachtete Verhalten der Milch ist von Th. Taylor[31]) weiter ausgebildet und auch von E. Mylius[32]) und Anderen als geeignet für den Nachweis von Verfälschungen in der Milch angesehen worden. Eugen Sell[33]) weist aber die Unzuverlässigkeit dieses Verhaltens nach, indem z. B. ältere Butter und Butterschmalz ebenfalls krystallinische Struktur besitzen und umgekehrt Kunstbutter aus kalt gepreßtem Fett und Pflanzenölen dunkles Gesichtsfeld zeigen.

---

[30]) Die Senkspindel 2c. sind von C. Gerhardt-Bonn zu beziehen.
[31]) Dingler's polytechn. Journ. Bd. 230. S. 94.
[32]) Correspondenzbl. d. Vereins analyt. Chem. 1878. No. 8.
[33]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt. Berlin 1886. I. Bd. S. 481.

Digitized by Google

2. Fett.

Ca. 5 g Butter werden in einem mit Sand und Gyps hinreichend angefüllten Hoffmeister'schen Glasschälchen abgewogen, die Butter auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht, so daß das Fett evt. unter Umrühren mit einem kleinen Glasstab ganz in den Sand und Gyps einzieht, dann einige Zeit im Trockenschrank getrocknet, das Ganze pulverisiert und wie sonst mit Äther extrahiert.

3. Caseïn und Milchzucker.

Ca. 10 g Butter werden nach dem Trocknen auf einem Filter mit Äther von Fett befreit, mit absolutem Alkohol nachgewaschen, darauf mit Wasser behandelt. Im Filtrat oder in einem aliquoten Teil desselben bestimmt man den Milchzucker nach S. 365, während der Rückstand auf dem Filter nach Kjeldahl verbrannt und aus dem gefundenen N der Caseïngehalt durch Multiplikation mit 6,25 berechnet wird.

Auch kann man den mit Wasser extrahierten Filterrückstand, wenn das Filter vorher getrocknet und gewogen wurde, trocknen, wägen und einäschern; Gesamt-Rückstand minus Asche ergiebt Caseïn.

Oder man kann letzteres auch direkt durch eine Stickstoff-Bestimmung in 5 g Butter nach Kjeldahl ermitteln.

Der Milchzucker wird meistens nicht direkt bestimmt, sondern ergiebt sich aus der Differenz von (Wasser + Fett + Caseïn + Salze) von 100.

4. Salze.

5—10 g Butter werden getrocknet, auf einem Filter durch Auswaschen mit Alkohol und Äther von dem größten Teil des Fettes befreit und samt Filter verascht.

Um in der Asche das Kochsalz zu bestimmen, löst man dieselbe in Wasser, filtriert, bringt das Filtrat auf 100 oder 200 cc und bestimmt in einem aliquoten Teil das Chlor bzw. Chlornatrium durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

II. Untersuchung der Butter auf Reinheit.

Die Frage der Reinheit oder Echtheit einer Butter bezieht sich augenblicklich nicht allein auf Kuhbutter, ob dieser etwa fremde Fette zugesetzt sind, sondern nach dem Gesetz vom 12. Juli 1887 auch auf Kunstbutter, ob dieser pro 100 Teile fremdes Fett nicht etwa mehr als 100 Gewichtsteile Milch oder 10 Gewichtsteile Rahm zugesetzt sind.

Es kommt daher nicht nur darauf an, in Kuhbutter geringe Mengen fremder Fette, sondern auch umgekehrt in Kunstbutter geringe Mengen Kuhbutterfett nachzuweisen.

Die für diese Zwecke in Vorschlag gebrachten Verfahren sind folgende:

1. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt des Fettes und der Fettsäuren.

Über die Ermittelung des Schmelz- und Erstarrungspunktes vergl. unter „Öle und Fette" S. 400.

Hier sei nur erwähnt, daß das Kuhbutterfett bei 30,5—34° C. schmilzt und bei 19—20° C. wieder erstarrt, während andere Fette zum

Digitized by Google

Teil sehr abweichende Schmelz- und Erstarrungspunkte haben (vergl. die Übersichtstabelle unter „Öle und Fette" 2c.). Der Schmelz- und Erstarrungspunkt des natürlichen Fettes wie der ausgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren giebt indes keinen sicheren Anhaltepunkt zum Nachweis fremder Fette in der Kuhbutter oder dieser in der Kunstbutter.

2. Bestimmung des spez. Gewichtes des Fettes.

Die Bestimmung des spez. Gewichtes wird für das ausgeschmolzene und filtrierte Butterfett entweder bei gewöhnlicher Temperatur nach dem S. 398 unter „Öle und Fette" 2c. für feste Fette angegebenen Verfahren ausgeführt oder auch nach dem Vorschlage von Estcourt und E. Königs für geschmolzenes, flüssiges Butterfett bei 100° C.

E. Königs füllt zu dem Zweck ein Cylinderröhrchen (Reagenzröhrchen) mit dem klaren Fett, hängt letzteres bis fast zur Mündung in ein Wasserbad, erhitzt dieses zum Kochen und bestimmt das spez. Gewicht mit Hülfe eines eigens konstruierten Aräometers[30]), welches mit einer Skala von 0,845 bis 0,870 versehen ist. Reines Kuhbutterfett hat bei dieser Temperatur ein spez. Gewicht von 0,865—0,868 (Mittel 0,867), andere Fette ein niedrigeres spez. Gewicht, z. B. Kunstbutterfett 0,859, Rinderfett und Hammelfett 0,860, Schweineschmalz und Pferdefett 0,861; Gemische dieser mit Kuhbutter daher 0,859—0,865. Um diese sog. Buttergrade bei 100° C. in Grade des spez. Gewichtes d. h. auf gleiches Vol. Wasser von 100° C. zurückzuführen, hat man die gefundenen Grade mit 1,039 zu multiplizieren.

Nach James Bell schwankt das spez. Gewicht des Kuhbutterfettes bei 37,8° C. von 0,911—0,913, während von anderen tierischen Fetten bei dieser Temperatur zwischen 0,9028—0,9046; das Kunstbutterfett hat bei 15—20° C. ein spez. Gewicht von 0,9077.

Unter Umständen kann daher das spez. Gewicht als Vorprobe mitdienen.

3. Optisches Verhalten des Butterfettes.

Betrachtet man ungeschmolzene d. h. nicht krystallisierte Milchbutter bei gekreuzten Nicol'schen Prismen im Polarisationsmikroskop, so bleibt das Gesichtsfeld dunkel, während alle einmal geschmolzenen und beim Erkalten krystallinisch gewordenen Fette unter denselben Verhältnissen helle Bilder mit dunklem Untergrunde liefern.

Dieses schon 1874 von J. Campbell Brown beobachtete Verhalten der Milch ist von Th. Taylor[31]) weiter ausgebildet und auch von E. Mylius[32]) und Anderen als geeignet für den Nachweis von Verfälschungen in der Milch angesehen worden. Eugen Sell[33]) weist aber die Unzuverlässigkeit dieses Verhaltens nach, indem z. B. ältere Butter und Butterschmalz ebenfalls krystallinische Struktur besitzen und umgekehrt Kunstbutter aus kalt gepreßtem Fett und Pflanzenölen dunkles Gesichtsfeld zeigen.

---

[30]) Die Senkspindel 2c. sind von C. Gerhardt-Bonn zu beziehen.
[31]) Dingler's polytechn. Journ. Bd. 230. S. 94.
[32]) Correspondenzbl. d. Vereins analyt. Chem. 1878. No. 8.
[33]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt. Berlin 1886. I. Bd. S. 481.

Digitized by Google

Alex. Müller hat auch das Refraktometer[34]) zur Prüfung des Butterfettes in Vorschlag gebracht, jedoch sind hiermit bis jetzt noch keine bestimmten und maßgebenden Resultate erzielt worden (vergl. auch unter „Öle und Fette").

4. Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren nach Hehner.

3—4 g klares ausgeschmolzenes Butterfett werden entweder mit 50 cc Alkohol und 1—2 g Kalihydrat nach Hehner oder mit 2 cc conc. Natronlauge und 10 cc Alkohol nach R. Wollny in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade verseift und darauf zur Trockne gebracht. Die Seife wird mit 100 cc heißem Wasser aufgelöst, mit 5 cc conc. Schwefelsäure versetzt, die Schale mit den ausgeschiedenen Fettsäuren noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und die klar geschmolzenen Fettsäuren mit der wässerigen Flüssigkeit durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter von 11 cm Durchmesser und bestem schwedischen Filtrierpapier filtriert.

Auf diesem Filter werden die Fettsäuren nunmehr mittelst der Spritzflasche mit ca. $1^1/_2$ l kochenden Wassers sorgfältig bis zum Verschwinden der saueren Reaktion ausgewaschen. Das Filtrat muß vollständig klar sein; um dieses zu erreichen, darf man das Wasser nie vollständig von dem Filter ablaufen lassen, sondern muß durch fortwährendes Zugießen das Filter stets gefüllt halten.

Das Filter mit den unlöslichen Fettsäuren wird, nachdem dieselben erstarrt sind, in das mit dem leeren Filter tarierte Trockenkölbchen gebracht, im Dampftrockenschrank 2 Stunden lang getrocknet und gewogen.

Der Gehalt reiner Butter an unlöslichen Fettsäuren beträgt nach Hehner u. Anderen im Mittel 87,5 %, schwankt aber von 86,0—90,0 %, wenngleich diese extremen Werte nur äußerst selten vorkommen.

Die zur Verfälschung dienenden tierischen Fette (Talg, Magarine, Schmalz), ferner auch die Pflanzenfette haben durchweg sämtlich 95—96 % unlösliche Fettsäuren, und lassen sich dieselben im reinen Zustande allerdings sehr wohl von dem reinen Butterfett unterscheiden.

Indes zum Nachweis geringer Zusätze, z. B. von etwa 10—20 % Talg, Magarine ꝛc., zur Kuhbutter oder von etwa 10 % Rahm zur Kunstbutter ist diese Methode nicht geeignet, sondern kann höchstens als Beweismittel mitdienen. Nimmt man mit Hehner 87,5 % unlösliche Fettsäuren als Norm für Butterfett und 95,5 % für sonstige tierische Fette oder für Pflanzenfette an, so würde sich, wenn 91 % unlösliche Fettsäuren in einem Butterfett gefunden worden sind, die Größe des Zusatzes fremder Fette wie folgt berechnen: 95,5—87,5 = 8 und 91—87,5 = 3,5, also:

$$8 : 3{,}5 = 100 : x\ (= 43{,}5)$$

d. h. in der fraglichen Butter sind 43,5 % fremde Fette enthalten.

Die Annahme von 87,5 % unlöslichen Fettsäuren ist aber nicht zulässig.

Anm. Für diese und die anderen Fett-Untersuchungsmethoden ist zu beachten, daß man die Butter bzw. das Fett erst bei etwa 50° C. schmilzt und erst nach längerem Stehen in der Wärme durch ein trockenes Filter filtriert, wenn sich alles Wasser

[34]) Archiv f. Pharm. 1886. Bd. 224. S. 210.

Digitized by Google

und Caseïn zu Boden gesetzt hat. Das filtrierte Fett muß während des Erkaltens und Erstarrens beständig umgerührt werden, weil sich sonst die schwer schmelzbaren Anteile zuerst absetzen und es dann kaum möglich ist, eine gute kleinere Mittelprobe zu erhalten.

5. Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Reichert-Meißl-Wollny.[35])

5 g klares filtriertes Butterfett werden in eine Porzellanschale nach Reichert-Meißl oder nach Wollny in einen Erlenmeyerkolben von 300 cc Inhalt genau eingewogen, ohne daß Fett an der oberen Kolbenwandung hängen bleibt. Dieses erreicht man am besten dadurch, daß man das Fett auf dem Wasserbade zum Schmelzen bringt, gut durchschüttelt, hiervon mit der Pipette etwa 5,5 cc in den Kolben giebt und nach dem Erstarren wägt.

Zu dem abgewogenen Fette werden nach Reichert-Meißl 2 g Kalihydrat und 40 cc 80 %igen Weingeistes oder nach Wollny 10 cc Alkohol von 96 Vol. % und 2 cc 50 %iger Natronlauge, welche unter Kohlensäureabschluß aufbewahrt und abgemessen wird, hinzugefügt und die Mischung in der Schale entweder verdampft oder am Rückflußkühler unter zeitweiliger Bewegung des Kolbens in siedendem Wasser $^1/_4$ Stunde lang erwärmt. Alsdann wird der Alkohol aus geschlossenem Kolben (soll wohl heißen aus einem mit aufgesetztem Glasrohr oder mit vorgelegtem Kühler versehenen Kolben) abdestilliert, wobei letzterer $^3/_4$ Stunde lang im siedenden und bedeckten Wasserbade liegen bleibt; nach Verjagung des Alkohols werden mittelst einer Pipette 100 cc ausgekochtes destilliertes Wasser in den Kolben[36]) gefüllt, dieser erst im Wasserbade erwärmt, bis die Seife klar gelöst ist, dann 40 cc verdünnte Schwefelsäure (25 cc conc. engl. Schwefelsäure mit Wasser zu 1 l verdünnt) zugegeben, 2 erbsengroße Bimsteinstückchen hinzugefügt und schnell mit dem Kühler verbunden.

Zu dieser Verbindung dient ein 7 mm weites Glasrohr, welches 1 cm über dem Kork zu einer Kugel von 2 cm Durchmesser aufgeblasen ist, unmittelbar darauf in einem stumpfen Winkel nach oben gebogen, 6 cm lang verläuft und dann nochmals in stumpfem Winkel schräg nach unten gebogen ist.

Mit dem Kühler wird es durch einen nicht zu engen Gummischlauch verbunden.

Die Mischung wird zunächst im Kolben so lange mit kleiner Flamme (ohne Kochen) erwärmt, bis die unlöslichen Fettsäuren zu einem klaren Öle geschmolzen sind, darauf wird der Hahn des Brenners ganz geöffnet und innerhalb einer halben Stunde genau 110 cc in einen Meßkolben abdestilliert. Das Destillat mischt man durch Umschütteln, filtriert davon 100 cc in einen Meßkolben ab und titriert in einem Becherglase mit $^1/_{10}$ Normal-Barytlauge[37]) unter Zusatz von 1 cc Phenolphtaleïn-Lösung, gießt dann

[35]) Milchztg. 1887. S. 609, 630, 651 und 669, ferner Jahrg. 1888, 1889.

[36]) Ist die Verseifung in der Schale vorgenommen, so spült man den Inhalt mit ebensoviel Wasser in den Kolben.

[37]) R. Wollny wählt aus dem Grunde Barytlauge statt Natronlauge zur Titration, weil eine geringe Menge Kohlensäure im Destillat nicht zu vermeiden

Digitized by Google

die rotgefärbte Flüssigkeit in den Meßkolben zurück, aus diesem wieder entfärbt in das Becherglas und titriert zu Ende.

Die gefundene Anzahl cc Lauge werden auf 110 cc umgerechnet, indem man $^1/_{10}$ hinzurechnet.

R. Sendtner[38]) hat vorstehendes Verfahren wie folgt modifiziert:

5 g klares gut gemischtes Butterfett werden in einem Rundkolben von 350 cc Inhalt abgewogen, das Fett im Kolben auf einem Wasserbade zum Schmelzen gebracht und zu letzterem 10 cc titrierte alkoholische Kalilauge (20 g Kalihydrat auf 100 cc Alkohol von 70° Tr.) hinzugesetzt. Unter zeitweiliger Bewegung des Kolbens läßt man den Alkohol größtenteils verdunsten; sobald die Seife zähflüssig wird, bläst man von Zeit zu Zeit (in Zwischenräumen von $^1/_2$ Min.) unter rüttelnder Bewegung des Kolbens mit einem Handblasebalg Luft ein. In spätestens 15—25 Min. ist die Verseifung und Entfernung des Alkohols beendet. Man fügt 100 cc Wasser zu und erwärmt die Lösung der Seife bei lose bedecktem Kolben. Zu der 50° C. warmen Lösung giebt man 40 cc verdünnte Schwefelsäure (1 : 10), drei erbsengroße Bimsteinstückchen und verbindet sofort mit dem Kühler, der höchstens 50 cm lang sein soll. Man sammelt 110 cc Destillat (während etwa 30—75 Min.), mischt durch Schütteln, filtriert 100 cc durch ein trocknes Filter ab, setzt 3—4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und titriert mit $^1/_{10}$ Natron- oder Barytlauge unter einmaligem Zurückgießen in den Meßkolben, wie vorhin.

Das Destillat ist stets auf Schwefelsäure zu prüfen.

Das Überreißen von Schwefelsäure läßt sich indes durch Aufsetzen einer Kugelröhre, wie bei Ammoniakdestillationen S. 152 und 159 vermeiden.

M. Mansfeld[39]) sucht die Anwendung von Alkohol ganz zu umgehen und schlägt folgendes Verfahren vor:

5 g filtriertes und gut durchgemischtes Butterfett werden in einen Kolben von bekanntem Inhalt (300—400 cc) eingewogen, nach dem Abwägen durch gelindes Erwärmen wieder zum Schmelzen gebracht und das geschmolzene Fett aus einer Pipette mit 2 cc einer wässerigen Kalilauge versetzt, welche in 100 cc 100 g Ätzkali gelöst enthält. Der Kolben wird sofort mit einem Pfropfen verschlossen, durch welchen entweder ein Natronkalkrohr oder ein Glasrohr mit kapillar ausgezogener Spitze hindurchgeht. Durch Drehen des Kolbens werden Fett und Kalilauge in innige Berührung gebracht, dann der Kolben in einen auf 80—100° C. erhitzten Dampftrockenschrank gestellt und 2 Stunden der Ruhe überlassen.

Nach dieser Zeit ist die Seife vollständig transparent geworden und kein unverseiftes Fett mehr vorhanden. Man fügt 100 cc Wasser hinzu, legt den Kolben kurze Zeit in ein Wasserbad, bis die Seife gelöst ist, setzt 40 cc Schwefelsäure (25 cc conc. Schwefelsäure pro 1 l enthaltend), ferner einige Stückchen Bimstein hinzu, destilliert wie nach Wollny 110 cc ab und titriert hiervon 100 cc ꝛc.

Dieser Vorschlag Mansfeld's scheint bis jetzt keinen Beifall gefunden zu haben.

Andere in Vorschlag gebrachte Modifikationen können hier übergegangen werden, weil sie nicht von Belang sind.

Von allen Analytikern wird übereinstimmend hervorgehoben, daß die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes nach Reichert ꝛc. bis jetzt die beste und zuverlässigste Methode ist, um in einer Butter fremde Fette oder in einer Kunstbutter den An-

ist und weil der Farbenübergang des Phenolphtaleïns in Rot bei Anwendung von Barytlauge, wodurch sich nur Monocarbonat bildet, schärfer hervortritt.

[38]) Archiv f. Hygiene 1888. Bd. 8. S. 407.

[39]) Milchztg. 1888. S. 281.

Digitized by Google

teil an Kuhbutterfett nachzuweisen bzw. zu bestimmen. Indes sind ebenso alle Analytiker darin einig, daß diese Zusätze nur von einer bestimmten Grenze an, etwa von 10% an und nicht mehr bei niedrigeren Zusätzen mit Sicherheit zu erkennen sind.

Die Ursache hierfür liegt teils an unvermeidlichen Fehlerquellen der Methoden, teils an dem schwankenden Gehalt reiner Kuhbutter an flüchtigen Fettsäuren.

a) Fehlerquellen in der Methode. R. Wollny glaubt, daß die Reichert-Meißl'sche Methode eine Reihe Fehler einschließt und daß die Fehler durch Ätherbildung bei der Verseifung mit Alkoholzusatz bis zu — 8%, desgl. bei der Destillation bis zu — 5%, durch Cohärenz der Fettsäuren bis zu — 30%, durch Verschiedenheit in der Zeitdauer der Destillation und der Größe der Gefäße bis zu + 5% und endlich durch den Gehalt des Destillats an Kohlensäure bis zu + 10% betragen können. Er empfiehlt daher zur Vermeidung dieser Fehler ein stets gleichmäßiges Arbeiten nach seinem obigen Vorschlage.

M. Mansfeld schlägt wie vorstehend erwähnt aus dem Grunde vor, ohne Anwendung von Alkohol zu verseifen.

E. v. Raumer[40]) behauptet entgegen den Versuchen Wollny's, daß eine Absorption von Kohlensäure während der Verseifung nicht zu befürchten und belanglos sei, daß zu concentrierte Schwefelsäure keine Ab-, sondern eine Zunahme an flüchtigen Säuren bewirke. Arbeitet man mit 1,4 Teilen Kalihydrat auf 5 Teile Fett und mit verdünnter Schwefelsäure 2,5:100, so erhält man dieselben Resultate wie nach Wollny's Methode, wenn man gerade so rasch arbeitet. Die Oxydierbarkeit des Alkohols ist gleich groß, ob man verdünnten oder absoluten Alkohol zur Verseifung anwendet; es kommt nur darauf an, daß man thunlichst rasch arbeitet; deshalb empfiehlt E. v. Raumer, die Verseifung und Verjagung des Alkohols in Porzellanschalen vorzunehmen.

Man findet durch die Destillation, wie schon Reichert hervorgehoben hat, nicht die gesamten flüchtigen Säuren, weil bei der Destillation eine fortwährende Zersetzung derselben statthat. Dieser Übelstand wird auch nicht beseitigt, wenn man nach dem Vorschlage R. Meyer's im Wasserdampfstrome destilliert, abgesehen davon, daß diese Art Destillation 6 Stunden in Anspruch nimmt.

b) Fehler bzw. Schwankungen, welche durch die Butter als solche bedingt sind.

Spalanzani[41]) in Beggio giebt eine Reihe Faktoren an, welche den Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren mitbedingen; derselbe ist z. B. abhängig:

α) Von der Rasse der Kühe, von welchen die Milch bzw. Butter stammt; bei der Simmenthaler- und Beggio-Rasse war der Gehalt sehr veränderlich, bei der Schwyzer-Rasse hoch, bei der Holländer-Rasse niedrig.

β) Von der Meereshöhe; in niedrigen Strichen erzeugte Butter soll weniger flüchtige Säuren haben als die in höheren Strichen erzeugte Butter.

γ) Von der Laktationsperiode; die Menge der flüchtigen Säuren nimmt mit dem Fortschreiten in der Laktationsperiode ab.

δ) Von der Art der Zubereitung; die durch Centrifugieren gewonnene Butter (mit kleineren Fettkügelchen) soll mehr flüchtige Fettsäuren enthalten, als die durch Entrahmen in Satten gewonnene Milch (mit großen Fettkügelchen).

ε) Von der Länge und Art der Aufbewahrung der Butter; bei Aufbewahrung der Butter in luftdicht verschlossenen Gefäßen bei 12—15° C. und dem Lichte ausge-

[40]) Archiv für Hygiene 1888. Bd. 8. S. 407.
[41]) Milchztg. 1889. S. 461.

Digitized by Google

die rotgefärbte Flüssigkeit in den Meßkolben zurück, aus diesem wieder entfärbt in das Becherglas und titriert zu Ende.

Die gefundene Anzahl cc Lauge werden auf 110 cc umgerechnet, indem man $^1/_{10}$ hinzurechnet.

R. Sendtner[38]) hat vorstehendes Verfahren wie folgt modifiziert:

5 g klares gut gemischtes Butterfett werden in einem Rundkolben von 350 cc Inhalt abgewogen, das Fett im Kolben auf einem Wasserbade zum Schmelzen gebracht und zu letzterem 10 cc titrierte alkoholische Kalilauge (20 g Kalihydrat auf 100 cc Alkohol von 70° Tr.) hinzugesetzt. Unter zeitweiliger Bewegung des Kolbens läßt man den Alkohol größtenteils verdunsten; sobald die Seife zähflüssig wird, bläst man von Zeit zu Zeit (in Zwischenräumen von $^1/_2$ Min.) unter rüttelnder Bewegung des Kolbens mit einem Handblasebalg Luft ein. In spätestens 15—25 Min. ist die Verseifung und Entfernung des Alkohols beendet. Man fügt 100 cc Wasser zu und erwärmt die Lösung der Seife bei lose bedecktem Kolben. Zu der 50° C. warmen Lösung giebt man 40 cc verdünnte Schwefelsäure (1 : 10), drei erbsengroße Bimsteinstückchen und verbindet sofort mit dem Kühler, der höchstens 50 cm lang sein soll. Man sammelt 110 cc Destillat (während etwa 30—75 Min.), mischt durch Schütteln, filtriert 100 cc durch ein trocknes Filter ab, setzt 3—4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und titriert mit $^1/_{10}$ Natron- oder Barytlauge unter einmaligem Zurückgießen in den Meßkolben, wie vorhin.

Das Destillat ist stets auf Schwefelsäure zu prüfen.

Das Überreißen von Schwefelsäure läßt sich indes durch Aufsetzen einer Kugelröhre, wie bei Ammoniakdestillationen S. 152 und 159 vermeiden.

M. Mansfeld[39]) sucht die Anwendung von Alkohol ganz zu umgehen und schlägt folgendes Verfahren vor:

5 g filtriertes und gut durchgemischtes Butterfett werden in einen Kolben von bekanntem Inhalt (300—400 cc) eingewogen, nach dem Abwägen durch gelindes Erwärmen wieder zum Schmelzen gebracht und das geschmolzene Fett aus einer Pipette mit 2 cc einer wässerigen Kalilauge versetzt, welche in 100 cc 100 g Ätzkali gelöst enthält. Der Kolben wird sofort mit einem Pfropfen verschlossen, durch welchen entweder ein Natronkalkrohr oder ein Glasrohr mit kapillar ausgezogener Spitze hindurchgeht. Durch Drehen des Kolbens werden Fett und Kalilauge in innige Berührung gebracht, dann der Kolben in einen auf 80—100° C. erhitzten Dampftrockenschrank gestellt und 2 Stunden der Ruhe überlassen.

Nach dieser Zeit ist die Seife vollständig transparent geworden und kein unverseiftes Fett mehr vorhanden. Man fügt 100 cc Wasser hinzu, legt den Kolben kurze Zeit in ein Wasserbad, bis die Seife gelöst ist, setzt 40 cc Schwefelsäure (25 cc conc. Schwefelsäure pro 1 l enthaltend), ferner einige Stückchen Bimstein hinzu, destilliert wie nach Wollny 110 cc ab und titriert hiervon 100 cc ꝛc.

Dieser Vorschlag Mansfeld's scheint bis jetzt keinen Beifall gefunden zu haben.

Andere in Vorschlag gebrachte Modifikationen können hier übergegangen werden, weil sie nicht von Belang sind.

Von allen Analytikern wird übereinstimmend hervorgehoben, daß die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes nach Reichert ꝛc. bis jetzt die beste und zuverlässigste Methode ist, um in einer Butter fremde Fette oder in einer Kunstbutter den An-

ist und weil der Farbenübergang des Phenolphtaleïns in Rot bei Anwendung von Barytlauge, wodurch sich nur Monocarbonat bildet, schärfer hervortritt.

[38]) Archiv f. Hygiene 1888. Bd. 8. S. 407.

[39]) Milchztg. 1888. S. 281.

Digitized by Google

teil an Kuhbutterfett nachzuweisen bzw. zu bestimmen. Indes sind ebenso alle Analytiker darin einig, daß diese Zusätze nur von einer bestimmten Grenze an, etwa von 10% an und nicht mehr bei niedrigeren Zusätzen mit Sicherheit zu erkennen sind.

Die Ursache hierfür liegt teils an unvermeidlichen Fehlerquellen der Methoden, teils an dem schwankenden Gehalt reiner Kuhbutter an flüchtigen Fettsäuren.

a) Fehlerquellen in der Methode. R. Wollny glaubt, daß die Reichert-Meißl'sche Methode eine Reihe Fehler einschließt und daß die Fehler durch Ätherbildung bei der Verseifung mit Alkoholzusatz bis zu — 8%, desgl. bei der Destillation bis zu — 5%, durch Cohärenz der Fettsäuren bis zu — 30%, durch Verschiedenheit in der Zeitdauer der Destillation und der Größe der Gefäße bis zu + 5% und endlich durch den Gehalt des Destillats an Kohlensäure bis zu + 10% betragen können. Er empfiehlt daher zur Vermeidung dieser Fehler ein stets gleichmäßiges Arbeiten nach seinem obigen Vorschlage.

M. Mansfeld schlägt wie vorstehend erwähnt aus dem Grunde vor, ohne Anwendung von Alkohol zu verseifen.

E. v. Raumer[40]) behauptet entgegen den Versuchen Wollny's, daß eine Absorption von Kohlensäure während der Verseifung nicht zu befürchten und belanglos sei, daß zu concentrierte Schwefelsäure keine Ab-, sondern eine Zunahme an flüchtigen Säuren bewirke. Arbeitet man mit 1,4 Teilen Kalihydrat auf 5 Teile Fett und mit verdünnter Schwefelsäure 2,5 : 100, so erhält man dieselben Resultate wie nach Wollny's Methode, wenn man gerade so rasch arbeitet. Die Oxydierbarkeit des Alkohols ist gleich groß, ob man verdünnten oder absoluten Alkohol zur Verseifung anwendet; es kommt nur darauf an, daß man thunlichst rasch arbeitet; deshalb empfiehlt E. v. Raumer, die Verseifung und Verjagung des Alkohols in Porzellanschalen vorzunehmen.

Man findet durch die Destillation, wie schon Reichert hervorgehoben hat, nicht die gesamten flüchtigen Säuren, weil bei der Destillation eine fortwährende Zersetzung derselben statthat. Dieser Übelstand wird auch nicht beseitigt, wenn man nach dem Vorschlage R. Meyer's im Wasserdampfstrome destilliert, abgesehen davon, daß diese Art Destillation 6 Stunden in Anspruch nimmt.

b) Fehler bzw. Schwankungen, welche durch die Butter als solche bedingt sind.

Spalanzani[41]) in Beggio giebt eine Reihe Faktoren an, welche den Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren mitbedingen; derselbe ist z. B. abhängig:

α) Von der Rasse der Kühe, von welchen die Milch bzw. Butter stammt; bei der Simmenthaler- und Beggio-Rasse war der Gehalt sehr veränderlich, bei der Schwyzer-Rasse hoch, bei der Holländer-Rasse niedrig.

β) Von der Meereshöhe; in niedrigen Strichen erzeugte Butter soll weniger flüchtige Säuren haben als die in höheren Strichen erzeugte Butter.

γ) Von der Laktationsperiode; die Menge der flüchtigen Säuren nimmt mit dem Fortschreiten in der Laktationsperiode ab.

δ) Von der Art der Zubereitung; die durch Centrifugieren gewonnene Butter (mit kleineren Fettkügelchen) soll mehr flüchtige Fettsäuren enthalten, als die durch Entrahmen in Satten gewonnene Milch (mit großen Fettkügelchen).

ε) Von der Länge und Art der Aufbewahrung der Butter; bei Aufbewahrung der Butter in luftdicht verschlossenen Gefäßen bei 12—15° C. und dem Lichte ausge-

[40]) Archiv für Hygiene 1888. Bd. 8. S. 407.
[41]) Milchztg. 1889. S. 461.

Digitized by Google

setzt, vermehrt sich der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, während bei Aufbewahrung an der Luft d. h bei Luftzutritt eine Abnahme statthat.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit denen R. Wollny's sowie von C. Virchow[42]), welcher letzterer angiebt, daß die Triglyceride der flüchtigen Fettsäuren mit der Zeit der Aufbewahrung durch Pilze eine Zersetzung und einen Verlust an flüchtigen Fettsäuren erleiden, während in demselben Maße die Ranzigkeit der Butter zunimmt, so daß hochranzige Butter den Charakter einer Mischbutter (Kunstbutter) annimmt, während hohe Ranzigkeit in Wirklichkeit als Kriterium einer Naturbutter angesehen werden kann.

Nach C. Virchow sind alle Grenzwerte zu hoch gegriffen, wenn eine starkranzige Butter vorliegt. Man muß in solchen Fällen eine Ranzigkeitsbestimmung des Butterfettes vornehmen, und sollte wie in der Schweiz ein Feilbieten stark ranziger Butter gesetzlich verboten werden.

c) Grenzzahlen und Berechnung der Größe eines Zusatzes.

Die vorstehenden Umstände bedingen, daß die Schwankungen für echte Kuhbutter auch bei dieser Methode nicht gering sind. Nach den ersten Untersuchungen glaubte man den Verbrauch an Natronlauge zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren pro 5 g Butterfett im Mittel zu 27,94 cc (rund 28 cc) $^1/_{10}$ Normallauge annehmen zu können und E. Reichert war der Ansicht, daß man eine Butter, welche nur 25 cc erfordere, schon als gefälscht betrachten müsse; denn zu allen anderen Fetten wurden 0,4 bis höchstens 1,0 cc $^1/_{10}$ Normallauge verwendet, nur Cocosnußöl ergab eine höhere Zahl, nämlich 7,4 cc: vergl. Tabelle unter „Öle und Fette".

Die Annahme des obigen Grenzwertes erscheint indes unrichtig; es sind inzwischen für echte reine Butter bedeutend niedrigere Werte gefunden; so fand Sendtner in einem Falle nur 24,25 cc, Birnbaum 24,9 cc, A. H. Allen[43]) führt 4 Butterproben an mit 22,63, 22,39, 22,27 und 22,05 cc, P. Vieth[44]) fand in der Mehrzahl der Fälle 25—32 cc, unter 97 Proben Butter nur 2 unter 25 cc, indes gaben 3 Proben Butter die abnormen Zahlen 20,9 und 21,2 bzw. 21,4 und 21,2 bzw. 20,4 cc; in Italien[45]) wurden Schwankungen von 20,63—31,79 cc gefunden, in Amsterdam von 23—32 cc.

Diese Schwankungen, besonders in der untersten Grenzzahl, machen die Berechnung der Größe eines Fettzusatzes zur Kuhbutter bzw. des Kuhbutteranteils in einer Kunstbutter sehr unsicher und lassen kleinere Zusätze nicht zum Ausdruck gelangen.

E. Reichert nahm ursprünglich pro 2,5 g Butterfett 13,97 oder rund 14,00 cc $^1/_{10}$ Normallauge, für andere Fette 0,30 cc an und berechnete den Butterfettgehalt (B) eines Fettgemisches aus der verbrauchten (n) Anzahl cc von $^1/_{10}$ Normallauge nach der Gleichung $B = a\,(n - b)$ oder nach Einsetzung der wahrscheinlichsten Werte für a und b:

$$B = (7{,}30 \pm 0{,}24)\,(n - 0{,}30)$$

d. h. um den wahrscheinlichsten Butterfettgehalt eines Fettgemisches in Procenten zu finden, ziehe man von der Anzahl der zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge 0,30 ab und multipliziere den Rest mit 7,30. Der wahrscheinlichste Fehler, welcher bei dieser Berechnung begangen wird, beträgt $\pm 0{,}45\,(n - 0{,}30)$; derselbe wird um so größer, je größer n, also auch der Buttergehalt ist, und beträgt z. B. für

$$n = 14 \text{ und } B = 100 : \pm 0{,}24 \,.\, 13{,}7 = \pm 3{,}3\,\%.$$

Über die Entwickelung der Formel vergl. Eug. Sell in Mitteilungen d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 1886 S. 519 und 520.

[42]) Repertorium für analyt. Chem. 1886. S. 489.
[43]) Chem. Centr.-Bl. 1889. I. Bd. S. 169.
[44]) Milchztg. 1889. S. 541.
[45]) Ebendort 1889. S. 607.

Digitized by Google

Reichert war der Ansicht, daß bei Verbrauch von 12,5 cc pro 2,5 g Butterfett (= 25 cc pro 5 g) eine Butter als verfälscht angesehen werden muß, daß Zusätze von mehr als 10% anderen Fetten noch bestimmt erkannt werden müssen.

E. Meißl nimmt als Mittelzahl für 5 g reines Butterfett 28,8 cc und für andere Fette 3,0 cc an und erhält, indem für $B = 0$, $b = 3$ und für $B = 100$, $a = 3{,}875$ gesetzt wird, unter Einschaltung dieser Werte in die obige allgemeine Formel:

$$B = 3{,}875\ (n - 3).$$

Es ist einleuchtend, daß auch nach dieser Methode die Berechnung der Größe etwaiger Zusätze ganz von den Grenz- und Durchschnittswerten abhängt, welche für reines Butterfett und für andere Fette angenommen werden. Wenn man z. B. zu einer Margarinbutter die Menge von 5% einer Kuhbutterforte zusetzt, welche pro 5 g Fett 31 cc $^1/_{10}$ Normallauge gebraucht, so würde dasselbe Resultat durch Zusatz von 6 % einer Kuhbutter mit 25 cc und von 7% einer Kuhbutter mit 22 cc $^1/_{10}$ Normallauge erhalten werden. Jedenfalls lassen sich bis jetzt Zusätze von Kuhbutter zu Kunstbutter unter 5% nicht und Zusätze überhaupt, selbst bei Ausschluß von Analysenfehlern nur bis auf 1—2% genau mit Sicherheit feststellen; wie umgekehrt eine Kuhbutter unter Berücksichtigung der natürlichen Schwankungen von 21—32 cc an flüchtigen Säuren pro 5 g bis zu 33% mit fremden Fetten versetzt werden kann, ohne daß mit Sicherheit eine Verfälschung zu bejahen ist. Ja Cocosnußöl (bzw. Fett) mit 7,4 cc flüchtigen Fettsäuren würde sich mit Kuhbutter von dem höchsten Gehalt (32 cc) bis zu 45% vermischen lassen, um eine Butter mit dem niedrigsten Gehalt an flüchtigen Fettsäuren (21 cc) zu liefern.

In solchen Fällen kann aber die gleichzeitige Ermittelung der Verseifungszahl nach Köttstorffer dazu dienen, die Beimengung auch kleinerer Mengen darzuthun.

6. Ermittelung des Verseifungswertes nach Koettstorffer[46]).

Man wäge 1—2 g des durch Umschmelzen und Filtrieren gereinigten Fettes in einem ca. 75 cc fassenden Becherglase ab, setze 25 cc titrierter weingeistiger Kalilösung hinzu und erwärme in einem Wasserbade. Kommt der Weingeist nahe zum Sieden, so wird mit einem Glasstäbchen umgerührt, bis sich das Fett vollständig aufgelöst hat, was in kaum 1 Minute geschehen ist. Man spüle dann das Glasstäbchen mit Weingeist in das Becherglas ab und lege jenes an einen gesicherten Ort; das Becherglas aber bedecke man mit einem Uhrglase und erwärme dasselbe 15 Minuten lang derart, daß der Weingeist nicht zum starkwallenden Sieden kommt. Nach Ablauf der Viertelstunde wird das Uhrglas mit Weingeist in das Becherglas abgespült, entfernt und die weingeistige Lösung mit dem obigen Glasstäbchen noch 1 Minute umgerührt, damit auch die dem Stäbchen noch anhaftenden Fettteilchen verseift werden. Man versetze hierauf die vom Wasserbade weggenommene Lösung mit 1 cc weingeistiger Phenolphtaleïn-Lösung und titriere mit $^1/_2$ Normalsalzsäure[47]) zurück. Die Grenze der Neutralisation ist sehr scharf und wird die Flüssigkeit beim Übergang in die saure Reaktion rein gelb gefärbt.

Aus der Differenz der Salzsäure, welche 25 cc Kalilösung entspricht, und der beim Zurücktitrieren verbrauchten Säure berechnet man die Menge des KHO in mg, welches durch die Säuren von 1 g Fett gebunden worden ist.

[46]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1879. Bd. 18. S. 199 und 431.

[47]) Schwefelsäure ist zu dem Zweck nicht so geeignet, weil sich beim Zurücktitriren in Alkohol unlösliches K_2SO_4 bildet, wodurch die Endreaktion weniger deutlich hervortritt.

Digitized by Google

Bei Feststellung des Titers ist es ratsam, die 25 cc weingeistige Kalilösung erst in derselben Weise 15 Minuten lang im Wasserbade zu erwärmen und dann mit $^1/_2$ Normalsalzsäure zu titrieren. Auch muß die Kalilösung zeitweise — der Titer nimmt alle 5—6 Tage $^1/_{10}$—$^1/_2$ cc gegen $^1/_2$ Normalsalzsäure ab — kontrolliert werden, die Kalilösung muß ungefähr dieselbe Concentration (also $^1/_2$ Normal) haben und der Weingeist höchst rectificierter sein.

J. Köttstorffer findet, daß 1 g reines Butterfett 222—232 mg, im Mittel 227 mg Kalihydrat erfordert, dagegen 1 g der zur Verfälschung dienenden Fette erheblich weniger. Nimmt man für letztere pro 1 g Fett etwa 195,5 mg Kalihydrat an, so berechnet sich die Größe eines etwaigen Fettzusatzes wie folgt:

$$(227-195{,}5) : (227-n) = 100 : x \text{ oder } x = (227-n)\ 3{,}17,$$

worin n die Anzahl der verbrauchten mg Kalihydrat für das untersuchte Fett bedeutet.

F. Becker wendet statt der von Köttstorffer vorgeschlagenen alkoholischen $^1/_2$ Normalalkalilösung, deren Titer sich rasch ändert, haltbare wässerige Normalalkalilösung an, nimmt auf 1—2 g Butterfett 10 cc derselben und setzt 50 cc absoluten Alkohol hinzu.

R. Wollny verseift 5 g Butterfett mit titrierter alkoholischer Kalilauge, erwärmt 1 Stunde lang am Rückflußkühler und titriert mit $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure.

A. Hansen[48]) schlägt schwächeren Weingeist zur Bereitung der Kalilauge vor, da der hochprocentige sich leicht oxydiert oder verflüchtigt und somit die Lösung sehr unbeständig macht. Er findet die Grenzzahlen zu 221,5—233, im Mittel auch 227 mg Kalihydrat pro 1 g Butterfett. Im ungünstigsten Falle können nach ihm 22% fremdes Fett der Beobachtung entgehen. Der niedrigsten Verseifungszahl 221,5 entsprachen 90% unlösliche Fettsäuren.

7. Combiniertes Reichert-Köttstorffer'sches Verfahren.

Morse und Burton, ferner Planchon, Johnstone und zuletzt Boudzynski und Rufi[49]) haben vorgeschlagen, die Bestimmung der Gesamtmenge bzw. der unlöslichen und löslichen Fettsäuren mit einander zu verbinden. Die Vorschläge weichen im Prinzip nicht sehr von einander ab und bestehen in folgendem: 4—5 g Butterfett werden mit 50—60 cc $^1/_2$ normaler alkohol. Kalilauge etwa 20 Min. lang am Rückflußkühler verseift und nach dem Erkalten wie vorstehend mit $^1/_2$ Normalsalzsäure unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator zurücktitriert, um die gesamte Menge Säuren bzw. die Verseifungszahl zu finden. Alsdann entfernt man den Alkohol durch Erwärmen und giebt weitere 50—60 cc $^1/_2$ Normalsalzsäure (bzw. Schwefelsäure) d. h. so viel hinzu, als den angewendeten cc Kalilauge entsprechen. Die ausgeschiedenen Fettsäuren werden filtriert, ausgewaschen und die im Filtrat vorhandenen gelösten Fettsäuren mit $^1/_2$ Normallauge titriert.

Oder man löst die ausgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren auf dem Filter in Alkohol und titriert diese mit der $^1/_2$ normalen alkohol. Kalilauge. Die Differenz zwischen der gesamten verbrauchten Menge Kalihydrat und der letzteren giebt die Menge Kalihydrat, welche zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren erforderlich ist.

---

[48]) A. Hansen: Bestimmung fremder Fette in der Butter. Erlangen 1884.
[49]) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1890. S. 1.

Digitized by Google

8. Ermittelung der Jodzahl nach Hübl.

Die sog. Jodzahl nach Hübl ist für Kuhbutterfett wenig charakteristisch, sondern mehr für andere Fette und Öle; sie kann aber unter Umständen zur Erhärtung der nach den vorstehenden Methoden gefundenen Resultate dienen (über die Ausführung vgl. unter „Öle und Fette").

9. Schlämmmethode von Ad. Mayer[50]).

Die Methode beruht darauf, daß echte Butter, die noch nicht geschmolzen war, bei ihrer Schmelztemperatur sich noch nicht zu größeren Fetttröpfchen vereinigt, während Kunstbutter, die notwendig vorher geschmolzen sein muß, dies mit großer Leichtigkeit thut.

Durch Schlämmen mit lauwarmem Wasser im Trichter läßt sich das noch im Emulsionszustande verharrende Fett der echten Butter wegwaschen, während die Tröpfchen des beigemengten Fettes sich mehr und mehr an der Oberfläche ansammeln und leicht als solche erkannt werden können.

Auf die Ausführung selbst will ich hier nicht weiter eingehen, weil die Methode noch zu wenig erprobt ist.

10. Sonstige Methoden.

Sonstige qualitative Prüfungen der Butter auf fremde Fette will ich hier nur erwähnen, so von Hager bzw. Kunstmann[51]): Verbrennen des Fettes in einem Lampendocht und Beurteilung des Geruches; von J. W. Gatehouse[52]): Prüfung auf stearinsaures Kalium, welches in alkalischen Lösungen unlöslich ist; von C. Husson[53]): Prüfung auf Löslichkeit gegen Ätheralkohol; von Horsley[54]) bzw. Balard[55]): Lösung der Butter in Äther und Prüfung dieser Lösung bei 20° C. mit Methylalkohol, wodurch Kuhbutterfett nicht, wohl aber andere Fette ausgefällt werden sollen ꝛc. ꝛc.

11. Bestimmung der freien Fettsäuren bzw. der Ranzigkeit der Butter.

5—10 g Butterfett werden in einem Becherglase in einem Gemisch von 20 cc Äther und 10 cc Alkohol gelöst, mit 1 cc Phenolphtaleïn-Lösung versetzt und diese Mischung mit $^1/_{10}$ normaler alkoholischer Kalilauge titriert. Von der verbrauchten Anzahl cc wird die bei einem gleichzeitig mit der angewendeten Menge Äther-Alkohol ausgeführten blinden Versuch erhaltene Anzahl cc in Abzug gebracht.

Aus der verbrauchten Menge $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge berechnet man die Säure-Grade oder die Anzahl cc Normalalkali, welche 100 g Fett zur Neutralisation erfordern, wobei man zweckmäßig 1 cc Normalalkali auf 100 g Butterfett mit 1° Säure bezeichnet.

Eine Butter, welche auf diese Weise 8° Säure zeigt, steht an der äußersten Grenze eines guten Fettes.

12. Nachweis von fremden Farbstoffen in der Butter.

Die künstliche Gelbfärbung der Butter ist ein stillschweigend geduldeter Gebrauch (oder wohl richtiger Mißbrauch) geworden.

---

[50]) Milchztg. 1889. S. 281.
[51]) Pharm. Centrh. 1875. No. 9.
[52]) Chem. News. Bd. 32. S. 297.
[53]) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1880. S. 236.
[54]) Chem. News. Bd. 30. S. 135 u. 154.
[55]) Archiv f. Pharm. Bd. 10. S. 339.

Digitized by Google

Die Anwendung giftiger Metallfarben dürfte wohl kaum vorkommen, da man eine Reihe guter und unschuldiger Färbemittel für diesen Zweck besitzt. Hat man aber dennoch hierauf Rücksicht zu nehmen, so entfernt man zunächst das Fett durch Extrahieren mit Äther und prüft den Rückstand auf Metalle nach dem üblichen Gange der Analyse. Zur Feststellung der Natur organischer Farbstoffe kann man wie folgt verfahren:

Man erwärmt 50—100 g Butter in einem Glaskolben mit 100 bis 200 cc Wasser bis zum Schmelzen der Butter, schüttelt dieselbe nach dem Zukorken wiederholt mit Wasser durch, filtriert und nimmt mit Teilen des Filtrats folgende Prüfungen vor:

a) Bewirkt ein Zusatz von Ammon oder Alkalien eine Bräunung bzw. braunrote Färbung der Flüssigkeit, so ist die Butter mit Curcuma gefärbt.

b) Wird die Flüssigkeit auf Zusatz von conc. Schwefelsäure blau und scheiden sich auf Zusatz von Wasser schmutziggrüne Flocken aus, so deutet das auf Orleans hin; geht dagegen die blaue Färbung bald in Lila oder ins Violettbraune über und bewirkt in einer anderen Probe Citronensäure eine grasgrüne Färbung, so ist auf Saflor zu erkennen.

c) Entsteht auf Zusatz von Salzsäure ein kryställinischer Niederschlag unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit, so war Victoriagelb (Dinitrokresolkalium, Safransurrogat) zugesetzt; dasselbe geht durch Schütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Benzol in letzteres über und färbt dasselbe gelb. Tritt beim Bilden des gelben Niederschlages keine Entfärbung der Flüssigkeit ein, so ist Martiusgelb vorhanden; Zusatz von Ätznatron zu einer anderen Probe bewirkt dann einen rotbraunen Niederschlag.

d) Bildet sich auf Zusatz von Eisenchlorid ein flockiger Niederschlag mit schwärzlich brauner Farbe, so sollen Ringelblumen, entsteht eine braunschwarze Färbung, so soll Saflor, entsteht eine dunkelbraunrote Färbung, so soll Safran verwendet sein.

A. R. Leeds[56]) verfährt zu dem Zweck wie folgt:

Von Butter und Kunstbutter werden 100 g in 300 cc reinem Petroleumäther (vom spez. Gewicht 0,638) gelöst, die Lösung mittelst eines Scheidetrichters von Wasser und Salzen getrennt und im Scheidetrichter wiederholt mit Wasser, im ganzen mit 100 cc gewaschen. Sodann läßt man die Fettlösung im Winter in der Kälte, im Sommer in eiskaltem Wasser 15—20 Stunden stehen, wobei viel Stearin auskryställisiert. Die hiervon abdekantierte klare Lösung wird mit 50 cc $^1/_{10}$ Normkalilösung geschüttelt, wobei die Farbstoffe dem Petroläther entzogen werden. Die wässerige Farbstofflösung trennt man von der Fettlösung und säuert sehr sorgfältig mit verdünnter Salzsäure an, bis die Lösung gegen Lackmuspapier eben sauer reagiert. Hierbei wird der Farbstoff (zugleich mit sehr wenig Fettsäure) abgeschieden. Man filtriert ihn durch ein tariertes Filter und wäscht mit kaltem Wasser. Zu beachten ist, daß die Lösung der Fette in Petroleumäther stets eine hellgelbe Farbe hat, die indes von den Fetten und Ölen selbst herrührt.

---

[56]) Nach The Analyst. 1887. S. 150 in Chem. Ztg. Repertorium 1887. S. 188.

Digitized by Google

Verf. giebt für die Erkennung der einzelnen Farbstoffe folgende Tabelle:

Farbstoff	Conc. H_2SO_4	Conc. HNO_3	$H_2SO_4 + HNO_3$	Conc. HCl
Anatto	indigblau geht in violett über	blau, wird beim Stehen farblos	ebenso	keine Veränderung, nur leicht schmutzig gelb oder braun
Anatto + entfärbte Butter	blau, wird grün und allmählich violett	blau, durch grün und gebleicht	entfärbt	keine Veränderung, nur leicht schmutzig gelb
Curcuma	rein violett	violett	violett	violett, beim Verdampfen der HCl kehrt die ursprüngliche Farbe wieder
Curcuma + entfärbte Butter	violett bis purpur	violett bis rötlich violett	ebenso	sehr schön violett
Safran	violett bis kobaltblau, wird rötlich braun	hellblau, wird hellrötlich braun	ebenso	gelb, wird schmutzig gelb
Safran + entfärbte Butter	dunkelblau, wird schnell rötlich braun	blau, durch grün in braun	blau, wird schnell purpur	gelb, wird schmutzig gelb
Mohrrübe	umbrabraun	entfärbt	giebt NO_2-Dämpfe und Geruch nach verbranntem Zucker	nicht entfärbt
Mohrrübe + entfärbte Butter	rötlich braun bis purpur, ähnlich Curcuma	gelb und entfärbt	ebenso	leicht braun
Ringelblume	dunkel violettgrün, bleibend	blau, geht augenblicklich in schmutzig gelbgrün über	grün	grün bis gelblich grün
Saflorgelb	hellbraun	teilweise entfärbt	entfärbt	keine Veränderung
Anilingelb	gelb	gelb	gelb	gelb
Martiusgelb	blaßgelb	gelb, rötliche Fällung	gelb	gelbe Fällung, verpufft beim Behandeln mit NH_3 und Glühen
Victoriagelb	teilweise entfärbt	ebenso	ebenso	die Farbe kehrt wieder beim Neutralisieren mit NH_3

Die Farbstoffe wurden sämtlich in alkoholischer Lösung angewendet. Von den Lösungen und den Reagentien dienen je 2 oder 3 Tropfen. Ammoniak wird durch Curcuma rötlich braun, und beim Vertreiben des Ammoniaks kehrt die ursprüngliche Farbe wieder.

Digitized by Google

Nach R. W. Moore[57]) wird der gelbe Farbstoff der Mohrrübe nicht durch Kalilauge gelöst. Er löst zum Nachweis desselben das Fett in Schwefelkohlenstoff, fügt Alkohol hinzu, schüttelt kräftig durch und läßt absetzen. Hierbei bilden sich 2 Schichten, die des Schwefelkohlenstoffs, welcher das Fett enthält und tief dunkel gefärbt ist, ferner die des Alkohols, welcher farblos ist. Setzt man zu der längere Zeit gestandenen Flüssigkeit Eisenchlorid, so bemerkt man, wenn gelbe Möhren zum Färben verwendet sind, wie der Farbstoff derselben allmählich in die alkoholische Schicht übergeht, während der Schwefelkohlenstoff farblos wird.

Natürliche ungefärbte Butter soll bei diesem Verfahren nicht entfärbt werden.

13. Nachweis von Conservierungsmitteln.

Der Nachweis von Conservierungsmitteln außer Kochsalz, z. B. Borax, Borsäure oder Salicylsäure geschieht wie bei Milch S. 371.

14. Nachweis von Getreidemehl, Kartoffelbrei ꝛc.

Vereinzelt hat man Butter mit Mehl von Getreide, Kartoffelbrei oder zerriebenem weißen Käse verfälscht.

Diese Zusätze ergeben sich leicht durch Auflösen der Butter in Alkohol-Äther, wobei diese Zusätze ungelöst zurückbleiben und durch Sammeln auf einem gewogenen und getrockneten Filter der Menge nach bestimmt werden können. Man überzeugt sich ferner durch eine mikroskopische Untersuchung von der Art des Rückstandes und ermittelt den Stärkegehalt bzw. den des Stickstoffs (bei Käsezusatz) in üblicher Weise quantitativ.

---

[57]) The Analyst. 1886. S. 363.

Digitized by Google

Öle, Fette, Schmiermittel und Bienenwachs.

A. Öle und Fette.

Die aus dem Tier- und Pflanzenreich gewonnenen Fette sind durchweg Gemische von fettsauren Verbindungen mit mehr oder weniger freien Fettsäuren.

Als basischer Bestandteil ist fast ausschließlich Glycerin vorhanden, als Fettsäuren kommen vornehmlich Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure vor. Neben diesen finden sich in größeren oder geringeren Mengen: Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Erucasäure, Myristinsäure, Margarinsäure, Leinölsäure und Ricinusölsäure. Das Glycerin ist vereinzelt durch Cholesterin in den Tierfetten und durch Phytosterin in den Pflanzenfetten vertreten.

Je nach dem Vorwalten der im freien Zustande festen Stearinsäure oder der flüssigen Ölsäure ist die Beschaffenheit der Fette eine feste oder flüssige. Die charakteristischen Eigenschaften derselben werden im allgemeinen durch verhältnismäßig kleine Mengen einer oder mehrerer der oben nachbenannten Fettsäuren bedingt.

Da die Fette keine einheitlichen chemischen Verbindungen sind, sondern aus einem Gemisch verschiedener Verbindungen bestehen, so ist zur Erkennung derselben der Nachweis eines charakteristischen Bestandteiles maßgebend. Häufiger jedoch ist man gezwungen, durch Beobachtung des Verhaltens gegenüber verschiedenen Reagentien, d. h. durch Heranziehung verschiedener Beobachtungsmethoden sich Aufschluß über die Natur eines Fettes zu verschaffen.

Im Handel mit Fetten sind die Geruchs- und Geschmacksproben fast die einzigen angewandten Kriterien der Güte und lassen bei großer Übung minderwertige Produkte und selbst Beimengungen geringer Mengen fremder Fette erkennen.

Die wissenschaftlichen Untersuchungsmethoden zerfallen in:

I. Die physikalischen Prüfungsmethoden.

II. Die chemischen Prüfungsmethoden.

Digitized by Google

I. Physikalische Prüfungsmethoden.

1. Spezifisches Gewicht.

Zur Bestimmung des spez. Gewichtes der flüssigen Fette sollte von den gebräuchlichen Instrumenten nur das Pyknometer Verwendung finden, da sowohl der Spindel der Westphal'schen Wage wie auch den Aräometern, die in verschiedener Form construiert sind, von dickflüssigen Substanzen wie Ölen, bei gewöhnlicher Temperatur ein zu großer Widerstand entgegengesetzt wird.

Während die Bestimmung des spez. Gew. von Ölen in einem gewöhnlichen Pyknometer bequem auszuführen ist, benutzt man bei festen Fetten ein weithalsiges, oben abgeschliffenes Kölbchen, dessen Öffnung durch ein aufgeschliffenes Deckgläschen zu verschließen ist. Das Fett wird halbflüssig vorsichtig in das Kölbchen gegossen, bis eine Kuppe darauf stehen bleibt. Nach 24 stündigem Stehen wird das überschüssige Fett mit dem aufgeschliffenen Deckgläschen abgestreift und gewogen.

Andere empfehlenswerte Methoden zur Bestimmung des spez. Gewichtes der festen Fette bei verschiedenen Temperaturen sind von R. Wollny[1]) angegeben, nämlich bei 0° oder 15° C.:

„Ein Platintiegel von etwa 20 cc Inhalt wird am oberen Rande an 2 gegenüber liegenden Stellen durchbohrt und in die beiden Löcher ein henkelförmiger Platindraht befestigt. An diesen befestigt man einen ganz feinen Platindraht, welcher oben in einer Öse endigt, mittelst welcher er an den Haken der Wagschale angehängt werden kann. Der so vorgerichtete Tiegel wird erst leer gewogen und dann in Wasser von 0° C. gestellt. Dies bewerkstelligt man folgendermaßen: Über die Wagschale wird ein niedriges Bänkchen von dünnem Holz gestellt, welches der Bewegung der Wage genügenden Spielraum gewährt. Auf dieses Bänkchen stellt man ein kleines Becherglas, welches in einem größeren Becherglase befindlich und von schmelzendem, ganz fein geklopftem Eise umgeben ist. Das innere Bechergläschen wird dann mit ausgekochtem, destilliertem Wasser, welches vorher in schmelzendem Eise abgekühlt ist, bis zu einer bestimmten Höhe gefüllt, der Platintiegel am Wagebalken aufgehängt, so daß er frei im Wasser hängt und samt dem Henkel vollständig von Wasser bedeckt ist. Nun wird das Gewicht desselben im Wasser bestimmt. Ist dies geschehen, so nimmt man ihn heraus, trocknet ihn über der Flamme und gießt etwa 15 g geschmolzenes Fett hinein, welches man bei Zimmertemperatur oder durch Eintauchen in Wasser, welches nicht kälter als etwa 15° C. ist, langsam erstarren läßt. Der Tiegel wird mit Inhalt in der Luft gewogen, darauf in destilliertes eiskaltes Wasser gebracht, darin eine Stunde lang abgekühlt und ebenso wie vorher der leere Tiegel in ausgekochtem, destilliertem Wasser gewogen, welches von schmelzendem Eise umgeben ist. Das spez. Gewicht wird dann nach der Formel berechnet:

$$S = \frac{b_1 - t_1}{b_1 - b_2 - t_1 + t_2},$$

worin

t_1 das Gewicht des leeren Tiegels in der Luft,
t_2 " " " " " im Wasser,
b_1 " " " gefüllten " in der Luft,
b_2 " " " " " im Wasser.

[1]) Milchztg. 1888. S. 549.

Digitized by Google

Auf dieselbe Weise kann das spez. Gewicht bei 15° C. bestimmt werden, wenn das Gewicht im Wasser bei 15° C. festgestellt wird. Es muß dann die Temperatur im Wägekasten = 15° C. sein und der ganze Apparat mindestens eine Stunde lang bei dieser Temperatur darin verweilt haben.

Oder in siedendem Wasser mit dem Pyknometer:

„Ein 50 g-Fläschchen, dessen Hals eng ausgezogen und an der engen Stelle mit einer Marke versehen ist, wird leer gewogen, mit ausgekochtem, destilliertem Wasser bei 0° C. in schmelzendem Eise oder im siedenden Wasserbade eine Stunde lang verweilen gelassen, bis zur Marke gefüllt und, nachdem es Zimmertemperatur angenommen hat, wieder gewogen.

Dann wird es ausgeleert, getrocknet, mit geschmolzenem Fett gefüllt, in ein stark siedendes Wasserbad gehängt und nach einer Stunde genau bis zur Marke aufgefüllt, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und wieder gewogen.

Der nach der Formel:

$$S = \frac{b_1 - t}{w_1 - t'}$$

worin

t das Gewicht des leeren Fläschchens,
b_1 „ „ „ mit Butterfett bei 100° C. gefüllten Fläschchens,
w_1 „ „ „ mit Wasser bei 0° oder 100° C. gefüllten Fläschchens

berechnete Wert wird eingetragen und daneben die Temperatur des Wassers notiert, welche dem Versuche zu Grunde gelegen hat, z. B. 0,9028 (98°) oder 0,8701 (0,5°). Diese Temperatur wird dadurch ermittelt, daß man ein eben solches 50 g-Fläschchen ohne ausgezogenen Hals mit Wasser gefüllt und eingesenktem Thermometer denselben Bedingungen aussetzt, wie bei dem Versuche."

Über die Bestimmung des spez. Gewichtes des Fettes bei 100° C. nach der Methode von E. König's vergl. unter „Butter" S. 385.

Außer durch Pyknometer ermittelt man das spez. Gewicht noch in der Weise, daß man ein Gemisch von Spiritus und Wasser von ähnlicher Dichte des zu prüfenden Öles herstellt, in dieses einen Tropfen Öl hineinbringt und beobachtet, ob dasselbe obenauf schwimmt oder ob dasselbe untersinkt. Durch Zugabe von verdünntem Spiritus oder Wasser stellt man nun die Flüssigkeit so ein, daß der Tropfen in der Mitte des wässerigen Spiritus schwebt. Die so hergestellte Flüssigkeit, die genau die Dichte des zu prüfenden Öles besitzt, wird nach dem Filtrieren auf bekannte Weise auf ihr spez. Gewicht untersucht.

Die Identität verschiedener Öle läßt sich durch Eintropfen der in Frage stehenden Öle in die Spirituswassermischung bequem feststellen.

Bei festen Fetten operiert man in der Weise, daß man von dem zu prüfenden geschmolzenen und filtrierten Fette einige Tropfen auf verdünnten Spiritus von 60 bis 80% bringt und dieselben vollständig erstarren läßt.

Nach mehreren Stunden werden einige zu Kugeln erstarrte Fettklümpchen mit einem Löffel noch feucht in ein anderes Gefäß mit verdünntem Spiritus gebracht, welcher letztere durch weiteres Verdünnen oder Zusatz von Spiritus, wie vorhin beschrieben, auf die Dichte des zu prüfenden Fettes gebracht wird.

Nach Scharling, Dietrich und Anderen ist die Bestimmung des spez. Gewichtes nur als ein auf einzelne Fälle beschränktes und durchschnittlich nicht zuverlässiges Mittel zur Erkennung der Fette anzusehen; dieselbe kann jedoch als brauchbares Unterscheidungsmerkmal dienen, wenn es sich um die Feststellung der Identität zweier Öle handelt.

Im allgemeinen liegt bei 15—18° C. das spez. Gew. der festen Fettsäuren zwischen 0,900—0,905, das der fetten Öle zwischen 0,910—0,915, das der Mineralöle zwischen 0,85—0,92, das der Harzöle zwischen 0,96

Digitized by Google

bis 0,99 (vergl. auch weiter unten und bei Bestimmung des spez. Gewichtes des Butterfettes S. 385).

2. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt.

Die Verschiedenartigkeit der Methoden zur Schmelzpunktbestimmung der festen Fette wie auch die Unsicherheit, die darin besteht, ob die Temperatur des beginnenden Schmelzens oder die des vollständigen Flüssigwerdens als Schmelzpunkt zu bezeichnen ist, läßt hier eine Vereinbarung besonders erwünscht erscheinen.

Nachstehende, am meisten gebräuchliche und auch recht einfache Methode sei hier empfohlen:

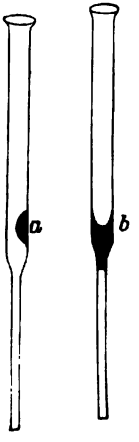


Fig. 134.

Ein Stückchen Glasrohr von etwa 3 mm Weite wird so weit ausgezogen, daß an der Auszugsstelle dieselbe nur ein geringes Lumen behält. Etwa 5 cm unterhalb der verjüngten Stelle wird das Röhrchen abgeschnitten, in dasselbe 2 bis 3 Tropfen des Fettes gebracht, letzteres durch Neigen über der Verengungsstelle (wie bei a) gesammelt und sodann vollständig erstarren gelassen. Das solcherweise beschickte Röhrchen wird mittelst eines schmalen Kautschukringes an dem unteren Teile eines Thermometers so befestigt, daß die Fettpartie mit der Quecksilberkugel in gleicher Höhe liegt. Beides wird in ein Stativ gespannt, in ein Becherglas mit Wasser gesenkt, welches durch eine ganz kleine Flamme unter fortwährendem Rühren des Wassers allmählich erwärmt wird.

Beim Glasigwerden des Fettes wird die Temperatur des beginnenden Schmelzens als „Anfangspunkt desselben" abgelesen. Der herabfließende, noch trübe Tropfen nimmt die in b abgebildete Lage und Gestalt an. Man erwärmt langsam weiter, bis der Tropfen vollständig durchsichtig erscheint und notiert die jetzt abgelesene Temperatur als den „Endpunkt des Schmelzens".

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes wird das zu untersuchende Fett in einem Becherglase geschmolzen und darauf mittelst eines Thermometers beständig umgerührt, indem man die Temperatur von Zeit zu Zeit abliest.

Man beobachtet ein gleichmäßiges Sinken des Quecksilbers, bis dasselbe eine Zeit lang constant bleibt, um alsdann weiter zu sinken. Das Fett erstarrt während des Constantbleibens, die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt. Bei manchen Fetten findet bis zum Anfang des Erstarrens ein Sinken des Thermometers statt, dasselbe steigt aber alsdann während des vollständigen Erstarrens oft um mehrere Grade. Man betrachtet in diesem Falle das Maximum, auf welches die Temperatur steigt, als den Erstarrungspunkt.

Bei flüssigen Fetten pflegt man den Erstarrungspunkt durch Abkühlen bis unter 0° C., sowie den Schmelz- und Erstarrungspunkt der abgeschiedenen festen Fettsäuren zu bestimmen. Zu dem Zweck werden

Digitized by Google

nach O. Bach 10 g Öl (bzw. Fett) mit 5 g Kalihydrat unter Zusatz von etwas Wasser und Alkohol auf dem Wasserbade verseift, die Seife nach Verjagen des Alkohols in Wasser gelöst, durch Salzsäure zerlegt und so lange erwärmt, bis die Fettsäuren als klares Öl auf der Salzlösung schwimmen.

Die Fettsäuren werden wie bei Hehner's Methode, S. 386, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und von denselben ein Teil entweder in einem Probierröhrchen oder in einem Kapillarröhrchen auf Schmelz- und Erstarrungspunkt untersucht.

3. Polarisation der Fette.

Das polarisierte Licht ist zur Unterscheidung der Öle nur in sehr beschränktem Maße anwendbar, da sich die Öle mit wenigen Ausnahmen gegen dasselbe indifferent verhalten. Optisch aktiv sind nur Harzöle und Ricinusöl, welche in dem 200 mm-Rohr der Halbschattenapparate mit Kreisgradteilung das polarisierte Licht nach rechts drehen, nämlich Harzöle + 31°, Ricinusöl + 9,8°.

4. Spektroskopische Untersuchung.

Die oft gelbliche bis grünliche Farbe der Fette wird bedingt durch Farbstoffe, wie beispielsweise Chlorophyll, welche beim Auspressen oder Extrahieren in das Fett übergegangen sind. Diese Farbstoffe geben häufig mittelst des Spektroskops sehr charakteristische Linien, so daß letztere unter Umständen zur Unterscheidung von Fetten, besonders aber zur Identifizierung zweier Öle dienen können.

5. Brechungsexponenten einiger Öle.

W. Thörner und ebenso Fr. Strohmer[2]) ermittelten den Brechungsexponenten der einzelnen Öle zur Unterscheidung derselben. Strohmer bediente sich für den Zweck des Abbe'schen Refraktometers[3]).

Die dem großen Refraktometer mit Dispersionsapparat beigefügte Gebrauchsanweisung lautet:

„Nach dem Herausnehmen des Instruments aus dem Etui, wobei man es nur am Fuß und an der auf dem Fuße stehenden Säule anfassen wolle, stellt der Beobachter dasselbe so vor sich hin, daß der Sektor mit Fernrohr von ihm abgewandt, das Doppelprisma ihm zugekehrt ist. Nach Beseitigung des kleinen Holz- oder Korkteiles, der zur Sicherung für den Transport dient, wird sodann das bewegliche Stück des Doppelprismas, indem man die Feder daran etwas niederdrückt, durch einen Zug nach rückwärts entfernt und die Berührungsfläche beider Prismen zugänglich gemacht.

Nachdem beide Prismenflächen gut gereinigt und die freie Fläche des festen Prismas durch Drehen der Alhidade in horizontale Lage gebracht ist, giebt man mit einem Glasstäbchen einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf die Mitte des festen Prismas und steckt das bewegliche Prisma, indem man die Feder daran

---

[2]) Chem. Centrbl. 1889. Bd. II. S. 207 u. 213.

[3]) Derselbe wird von Karl Zeiß in Jena geliefert. Ueber die nähere Einrichtung des Refraktometers vergl. E. Abbe: Neue Apparate zur Bestimmung des Berechnungsvermögens ꝛc. Jena 1874.

Digitized by Google

mit dem Finger niederdrückt, wieder auf. Einige Versuche werden den rechten Handgriff hierzu bald lehren.

Jetzt erst hebt man den Sektor mit Fernrohr aus seiner horizontalen Lage in die Höhe, so daß das Ocular dem Beobachter schräg (bis zum Ruhepunkt) zugekehrt wird und dreht die Alhidade zunächst nach unten an den Anfang der Gradteilung zurück.

Durch das Fernrohr sehend richtet man nun den Spiegel am Fuß des Instrumentes so, daß das ganze Sehfeld gleichmäßig erhellt ist und zieht das Ocular soweit heraus, bis man das doppelte Fadenkreuz vollkommen scharf sieht.

Hiernach endlich bewegt man die Alhidade nach aufwärts, bis die untere Hälfte des Ocularfeldes verdunkelt ist, worauf man den rechter Hand am Objektivende des Fernrohrs vorstehenden Triebkopf so lange dreht, bis die Grenze zwischen hell und dunkel eine möglichst farblose Linie wird. Durch weitere Drehung der Alhidade wird diese Grenzlinie auf die beiden nebeneinander stehenden Kreuzungspunkte des Fadenkreuzes genau eingestellt.

Hierauf liest man sowohl die Stellung des Alhidaden-Index auf dem Gradbogen, wie auch die Stellung der vom Trieb bewegten Trommel ab, wobei für erstere Ablesung am besten eine schwache Lupe benutzt wird. Schließlich wiederholt man die Einstellung der Grenzlinie auf das Fadenkreuz nochmals, nachdem man den Trieb weiter gedreht hat, bis jene Grenzlinie zum zweiten Mal farblos geworden ist, und liest auch jetzt wieder Sektor und Trommel ab.

Das Mittel aus beiden Ablesungen am Gradbogen des Sektors giebt, den Index als justiert vorausgesetzt, unmittelbar den Brechungs-Index der Flüssigkeit für die jeweilige Temperatnr des Instrumentes, und zwar für das Licht der Natronflamme oder der Fraunhofer'schen Linie D. Die Intervalle der Teilung entsprechen dabei den Einheiten der 3ten Decimalstelle; die durch Schätzung bestimmten Zehntel dieser Intervalle liefern die 4te Decimale.

Das Mittel aus beiden Trommelablesungen ergiebt die Zahl g, aus welcher mittelst der zum Instrument gehörigen Dispersionstafel die Farbenzerstreuung der Flüssigkeit für das Farben-Intervall zwischen D und F abzuleiten ist. Der dem z entsprechende Wert des Faktors σ ist mit negativem Vorzeichen in Rechnung zu bringen, sobald z größer als 30 ist.

Der Index der Alhidade ist justiert, wenn reines Wasser bei ca. 18° C. im Mittel aus beiden Ablesungen $n = 1{,}3330$ ergiebt. Um diese Justierung, falls sie einmal gestört ist, zu bewirken, lüftet man die beiden Schrauben, mit welchen der Index an der Alhidade befestigt ist, und verschiebt letztereu, bis Wasser die richtige Angabe liefert, worauf man die Schrauben wieder festzieht. Auch kann man, wenn der Spielraum in der Verschiebung des Index nicht genügen sollte, das feste Stück des Doppelprismas drehen, wenn man die Schrauben lüftet, welche in der Fußplatte desselben sichtbar sind."

Bei den festen Fetten ist zu berücksichtigen, daß der Brechungsindex bei solchen Temperaturen ermittelt werden muß, bei welchen sie flüssig bleiben; das ist je nach den Fetten bei 25°—40° C. der Fall (25° C. z. B. bei Butterfett, 30° C. bei Schweineschmalz, 40° C. bei Talg und Stearinen 2c.). Das Fett wird geschmolzen, nach tüchtigem Umrühren ein Tropfen desselben auf das Prisma gebracht und das Refraktometer entweder in ein Zimmer von der gewünschten Temperatur, z. B. 25° C. gestellt und dort beobachtet, oder man bringt dasselbe für noch höhere Temperaturen in oder auf ein Luftbad, läßt es dort mindestens 1 Stunde stehen und beobachtet alsdann schnell den Brechungsindex. Derselbe wird auf 25° C. reduziert. Da das Brechungsvermögen mit steigender Tempe-

Digitized by Google

ratur abnimmt, so sind die bei höheren Temperaturen ermittelten Werte entsprechend zu erhöhen. H. W. Wiley[4]) giebt den Faktor für jeden Grad C. zu 0,000176 an. Ist z. B. der Brechungsindex von Butterfett bei 32,4° C. zu 1,4540 gefunden, so ist derselbe um $32{,}4 - 25 = 7{,}4 \times 0{,}000176 = 0{,}0013$ zu erhöhen, also = 1,4553. Hat Wasser bei 25° C. statt der Normalzahl 1,3330 nur 1,3300 ergeben, so wird weiter 0,0030 hinzuaddiert und der Brechungsindex bei 25° C. beträgt also 1,4583.

Fr. Strohmer fand:

Öl- oder Fettsorte	Bemerkungen	a. Brech.-Ind. bei 16° N_D 16° C.	b. Brech.-Ind. bei 14° N_D 14° C.	c. Brech.-Ind. bei 15° Mittel aus a und b N_D 15° C.	d. Differenz zw. Brech.-Ind. des Fettes bei 15° und jenem des W. bei 15° $N_D^F - N_D^F$
Olivenöl	Jungferöl aus Triest	1,4700	1,4696	1,4698	0,1368
do.	Dalmatiner Baumöl	1,4701	1,4704	1,4703	0,1373
Sesamöl	frisch	1,4748	1,4748	1,4747	0,1418
do.	französisch, 9 Jahre alt	1,4755	1,4768	1,4762	0,1432
Cottonöl	amerikanisch, beste Marke	1,4743	1,4761	1,4752	0,1422
do.	Marke Marginis	1,4729	1,4734	1,4732	0,1402
do.	Triest, 7 Jahre alt	1,4735	1,4751	1,4743	0,1413
Rüböl	entsäuertes	1,4718	1,4721	1,4720	0,1390
do.	3 Jahre alt	1,4733	1,4731	1,4732	0,1402
Rapsöl	raffin., 7 Jahre alt	1,4727	1,4723	1,4726	0,1396
do.	selbstgepreßt aus Wintersaat	1,4747	1,4767	1,4757	0,1427
Ricinusöl	kalt gepreßt	1,4786	1,4803	1,4795	0,1465
do.	warm do.	1,4809	1,4796	1,4803	0,1473
Leinöl	kalt do.	1,4834	1,4836	1,4835	0,1505
Mohnöl	do. do.	1,4779	1,4787	1,4783	0,1453
Möller's Orig. Leberthr.	do. do.	1,4841	1,4862	1,4852	0,1522
Leberthran	blond	1,4791	1,4809	1,4860	0,1470
Fischthran	—	—	1,4790	1,4790	0,1460
Wasser	—	1,3330	1,3330	1,3330	—

Nach H. W. Wiley hat Wasser bei 25° C. einen Brechungsindex von 1,3300, Schweineschmalz bei derselben Temperatur einen solchen von 1,4620, Baumwollsamenöl desgl. von 1,4674, Oleostearin von 1,4582, Schmalzstearin von 1,4594.

Hiernach besitzen die trocknenden Öle (Leinöl, Mohnöl) und Thran ein erheblich höheres Brechungsvermögen als die nichttrocknenden Öle; nur Ricinusöl besitzt einen Brechungsexponenten, welcher jenen der trocknenden Öle erreicht. Von den nichttrocknenden Ölen besitzt Olivenöl den niedrigsten Brechungsexponenten. Letzterer scheint indes vom Alter und von der Art der Gewinnung der Ölsorte mit abhängig zu sein.

Unter Umständen kann daher auch der Brechungsexponent als Unterscheidungsmerkmal der Öle mit dienen.

[4]) Journ. of the anal. Chemistry 1888. Part 3. Vol. 2 u. Procedings of the sixth ann. Convention etc. Washington 1890. p. 241.

Digitized by Google

mit dem Finger niederdrückt, wieder auf. Einige Versuche werden den rechten Handgriff hierzu bald lehren.

Jetzt erst hebt man den Sektor mit Fernrohr aus seiner horizontalen Lage in die Höhe, so daß das Ocular dem Beobachter schräg (bis zum Ruhepunkt) zugekehrt wird und dreht die Alhidade zunächst nach unten an den Anfang der Gradteilung zurück.

Durch das Fernrohr sehend richtet man nun den Spiegel am Fuß des Instrumentes so, daß das ganze Sehfeld gleichmäßig erhellt ist und zieht das Ocular soweit heraus, bis man das doppelte Fadenkreuz vollkommen scharf sieht.

Hiernach endlich bewegt man die Alhidade nach aufwärts, bis die untere Hälfte des Ocularfeldes verdunkelt ist, worauf man den rechter Hand am Objektivende des Fernrohrs vorstehenden Triebkopf so lange dreht, bis die Grenze zwischen hell und dunkel eine möglichst farblose Linie wird. Durch weitere Drehung der Alhidade wird diese Grenzlinie auf die beiden nebeneinander stehenden Kreuzungspunkte des Fadenkreuzes genau eingestellt.

Hierauf liest man sowohl die Stellung des Alhidaden-Index auf dem Gradbogen, wie auch die Stellung der vom Trieb bewegten Trommel ab, wobei für erstere Ablesung am besten eine schwache Lupe benutzt wird. Schließlich wiederholt man die Einstellung der Grenzlinie auf das Fadenkreuz nochmals, nachdem man den Trieb weiter gedreht hat, bis jene Grenzlinie zum zweiten Mal farblos geworden ist, und liest auch jetzt wieder Sektor und Trommel ab.

Das Mittel aus beiden Ablesungen am Gradbogen des Sektors giebt, den Index als justiert vorausgesetzt, unmittelbar den Brechungs-Index der Flüssigkeit für die jeweilige Temperatur des Instrumentes, und zwar für das Licht der Natronflamme oder der Fraunhofer'schen Linie D. Die Intervalle der Teilung entsprechen dabei den Einheiten der 3ten Decimalstelle; die durch Schätzung bestimmten Zehntel dieser Intervalle liefern die 4te Decimale.

Das Mittel aus beiden Trommelablesungen ergiebt die Zahl g, aus welcher mittelst der zum Instrument gehörigen Dispersionstafel die Farbenzerstreuung der Flüssigkeit für das Farben-Intervall zwischen D und F abzuleiten ist. Der dem z entsprechende Wert des Faktors σ ist mit negativem Vorzeichen in Rechnung zu bringen, sobald z größer als 30 ist.

Der Index der Alhidade ist justiert, wenn reines Wasser bei ca. 18° C. im Mittel aus beiden Ablesungen $n = 1{,}3330$ ergiebt. Um diese Justierung, falls sie einmal gestört ist, zu bewirken, lüftet man die beiden Schrauben, mit welchen der Index an der Alhidade befestigt ist, und verschiebt letztereu, bis Wasser die richtige Angabe liefert, worauf man die Schrauben wieder festzieht. Auch kann man, wenn der Spielraum in der Verschiebung des Index nicht genügen sollte, das feste Stück des Doppelprismas drehen, wenn man die Schrauben lüftet, welche in der Fußplatte desselben sichtbar sind."

Bei den festen Fetten ist zu berücksichtigen, daß der Brechungsindex bei solchen Temperaturen ermittelt werden muß, bei welchen sie flüssig bleiben; das ist je nach den Fetten bei 25°—40° C. der Fall (25° C. z. B. bei Butterfett, 30° C. bei Schweineschmalz, 40° C. bei Talg und Stearinen 2c.). Das Fett wird geschmolzen, nach tüchtigem Umrühren ein Tropfen desselben auf das Prisma gebracht und das Refraktometer entweder in ein Zimmer von der gewünschten Temperatur, z. B. 25° C. gestellt und dort beobachtet, oder man bringt dasselbe für noch höhere Temperaturen in oder auf ein Luftbad, läßt es dort mindestens 1 Stunde stehen und beobachtet alsdann schnell den Brechungsindex. Derselbe wird auf 25° C. reduziert. Da das Brechungsvermögen mit steigender Tempe-

Digitized by Google

ratur abnimmt, so sind die bei höheren Temperaturen ermittelten Wérte entsprechend zu erhöhen. H. W. Wiley[4]) giebt den Faktor für jeden Grad C. zu 0,000176 an. Ist z. B. der Brechungsindex von Butterfett bei 32,4° C. zu 1,4540 gefunden, so ist derselbe um $32{,}4 - 25 = 7{,}4 \times 0{,}000176 = 0{,}0013$ zu erhöhen, also = 1,4553. Hat Wasser bei 25° C. statt der Normalzahl 1,3330 nur 1,3300 ergeben, so wird weiter 0,0030 hinzuaddiert und der Brechungsindex bei 25° C. beträgt also 1,4583.

Fr. Strohmer fand:

Öl- oder Fettsorte	Bemerkungen	a. Brech.-Ind. bei 16° N_D 16° C.	b. Brech.-Ind. bei 14° N_D 14° C.	c. Brech.-Ind. bei 15° Mittel aus a und b N_D 15° C.	d. Differenz zw. Brech.-Ind. des Fettes bei 15° und jenem des W. bei 15° $N_D^F - N_D^F$
Olivenöl	Jungferöl aus Triest	1,4700	1,4696	1,4698	0,1368
do.	Dalmatiner Baumöl	1,4701	1,4704	1,4703	0,1373
Sesamöl	frisch	1,4748	1,4748	1,4747	0,1418
do.	französisch, 9 Jahre alt	1,4755	1,4768	1,4762	0,1432
Cottonöl	amerikanisch, beste Marke	1,4743	1,4761	1,4752	0,1422
do.	Marke Marginis	1,4729	1,4734	1,4732	0,1402
do.	Triest, 7 Jahre alt	1,4735	1,4751	1,4743	0,1413
Rüböl	entsäuertes	1,4718	1,4721	1,4720	0,1390
do.	3 Jahre alt	1,4733	1,4731	1,4732	0,1402
Rapsöl	raffin., 7 Jahre alt	1,4727	1,4723	1,4726	0,1396
do.	selbstgepreßt aus Wintersaat	1,4747	1,4767	1,4757	0,1427
Ricinusöl	kalt gepreßt	1,4786	1,4803	1,4795	0,1465
do.	warm do.	1,4809	1,4796	1,4803	0,1473
Leinöl	kalt do.	1,4834	1,4836	1,4835	0,1505
Mohnöl	do. do.	1,4779	1,4787	1,4783	0,1453
Möller's Orig. Leberthr.	do. do.	1,4841	1,4862	1,4852	0,1522
Leberthran	blond	1,4791	1,4809	1,4860	0,1470
Fischthran	—	—	1,4790	1,4790	0,1460
Wasser	—	1,3330	1,3330	1,3330	—

Nach H. W. Wiley hat Wasser bei 25° C. einen Brechungsindex von 1,3300, Schweineschmalz bei derselben Temperatur einen solchen von 1,4620, Baumwollsamenöl desgl. von 1,4674, Oleostearin von 1,4582, Schmalzstearin von 1,4594.

Hiernach besitzen die trocknenden Öle (Leinöl, Mohnöl) und Thran ein erheblich höheres Brechungsvermögen als die nichttrocknenden Öle; nur Ricinusöl besitzt einen Brechungsexponenten, welcher jenen der trocknenden Öle erreicht. Von den nichttrocknenden Ölen besitzt Olivenöl den niedrigsten Brechungsexponenten. Letzterer scheint indes vom Alter und von der Art der Gewinnung der Ölsorte mit abhängig zu sein.

Unter Umständen kann daher auch der Brechungsexponent als Unterscheidungsmerkmal der Öle mit dienen.

[4]) Journ. of the anal. Chemistry 1888. Part 3. Vol. 2 u. Procedings of the sixth ann. Convention etc. Washington 1890. p. 241.

Digitized by Google

6. Viskosität der Öle.

Die Bestimmung der Viskosität, d. h. der Zähflüssigkeit erstreckt sich meistens auf solche Fette, welche als Schmiermaterial Verwendung finden. Die Verhältniszahl, welche angiebt, wie viel mal mehr Zeit eine Flüssigkeit gebraucht, um aus einer Öffnung auszufließen, als eine gleich große Menge Wasser, bezeichnet man mit dem Ausdruck „Viskositätsgrad" oder „spez. Viskosität."

Zur Bestimmung der Viskosität werden Apparate der verschiedenartigsten Konstruktion verwendet; bei denselben soll der trichterförmige Boden eine runde Ausflußöffnung von 3 mm Durchmesser ohne Rohransatz haben.

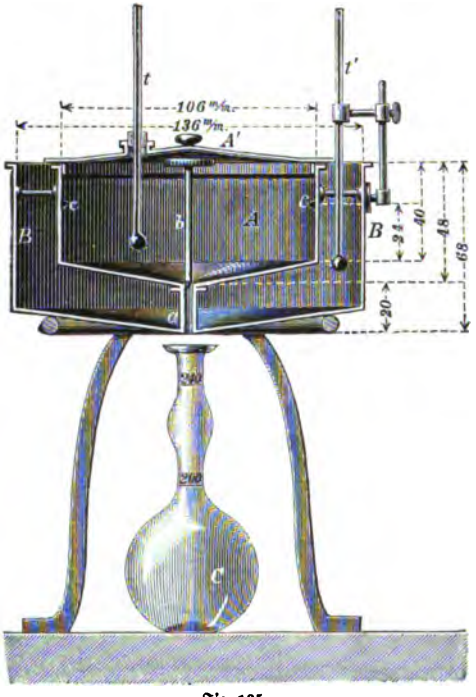


Fig. 135.

Von den in der Praxis gebräuchlichen Apparaten erscheint obenstehender von Engler konstruierte am geeignetsten zur Bestimmung der Viskosität.

Nach Engler besteht der Apparat aus der mittelst Deckel A' zu verschließenden Kapsel A, deren Form und Größenverhältnisse aus der Abbildung zu ersehen sind. Die Mitte des konisch verlaufenden Bodens mündet in ein 3 mm weites und 20 mm langes Ausflußrohr a, welches aus Messing angefertigt ist. Dasselbe kann mit dem gut eingepaßten Ventilstift b verschlossen und geöffnet werden.

24 mm über dem trichterförmigen Boden trägt die Kapsel 4 Stifte c, die zum Abmessen des Öles dienen, indem der Innenkasten bis hier gefüllt 240 cc faßt.

Durch eine Öffnung des Deckels wird das Thermometer in das zu prüfende Fett eingesenkt.

Digitized by Google

Der ganze Apparat ist durch einen oben offenen Messingmantel B umgeben, welcher für gewöhnlich mit Wasser, bei Viskositätsbestimmungen in höherer Temperatur mit Paraffinöl angefüllt wird.

Ein Dreifuß dient als Träger des Apparates. Der beigegebene Meßkolben, welcher die Marken 200 und 240 cc trägt, muß genau unter die Ausflußöffnung des Apparates gestellt werden, so daß das ausfließende Öl nicht die Wandungen des Halses streift.

Die Versuche werden, wenn es sich nicht speziell um Vergleich der Öle bei höheren Temperaturen handelt, immer bei genau 20° C. ausgeführt.

Zur Aichung des Apparates, d. h. zur Bestimmung der Zeit, welche zum Ausfluß einer genau gemessenen Menge Wassers erforderlich ist, werden 240 cc Wasser von 20° C. in den Innenkasten gegeben und der Raum zwischen diesem und dem Mantel mit Wasser von derselben Temperatur gefüllt, alsdann der Stopfen geöffnet und nun die Zeit bestimmt, in der ein untergestellter 200 cc-Kolben gefüllt ist. Hat man aus mehreren Versuchen beispielsweise 9″ gefunden, so wird diese Zahl als 1 für Wasser gesetzt. Die Bestimmung der Zähflüssigkeit eines Öles wird, nachdem der Apparat vollkommen trocken ist, wie vorhin beschrieben mit 240 cc des auf 20° C. temperierten Öles vorgenommen. Durch Division mit 9 in die Anzahl der Sekunden, welche zum Ausfluß von 200 cc des geprüften Öles vergangen sind, findet man den Viskositätsgrad. Würden z. B. die Ausflußzeiten von Wasser zu Olivenöl sich verhalten wie 9″ : 150″, so wäre demnach der Viskositätsgrad dieses Öles 16,6.

Es ist streng darauf zu achten, daß der Apparat stets trocken verwendet wird und die Temperatur genau 20° C. beträgt; auch sind die Versuche in einem Zimmer von nahezu 20° C. vorzunehmen.

Für die Brauchbarkeit eines Öles als Schmiermaterial giebt Engler als unterste Grenze 2,6 Viskositätsgrade an.

Zur Vergleichung des Schmierwertes verschiedener Öle muß man ferner noch den Viskositätsgrad bei höheren Temperaturen bestimmen, indem die Viskosität der einzelnen Öle beim Erwärmen in sehr verschiedener Weise abnimmt.

II. Chemische Untersuchungsmethoden.

Da den natürlichen Fetten häufig fremdartige Bestandteile, wie Wasser, Zellgewebe der Pflanzen und Tierkörper und anorganische Substanzen beigemengt sind, ist es zuweilen geboten, letztere gesondert zu bestimmen.

1. Wasser.

Den Wassergehalt erfährt man durch 6—8 stündiges Trocknen von etwa 5 g Fett im Trockengläschen bei 105° C. bis zur Constanz des Gewichtes.

2. Verunreinigungen der Fette und Öle.

Das evt. durch leichtes Erwärmen geschmolzene Fett wird mit Äther gemischt und durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter von bekanntem Aschegehalt filtriert.

Nach vollständigem Auswaschen mit Äther, der auf Papier keinen Fettfleck hinterlassen darf, wird Filter mit Rückstand im Trockenschrank

Digitized by Google

abermals getrocknet und letzterer als Zellgewebe + Mineralstoffe gewogen. Nach dem Veraschen dieses Rückstandes erhält man die Menge der Mineralstoffe. Die Differenz zwischen diesem und dem in Äther unlöslichen Rückstand ist Zellgewebe.

Einige fettsaure Metallsalze, wie ölsaures Blei ꝛc. sind in Äther löslich und würden auf diese Weise sich des Nachweises entziehen.

Man erfährt die Menge der Mineralstoffe daher am sichersten in einer besonderen Probe durch Einäschern in einem Porzellantiegel. Der Einäscherungsrückstand wird nötigenfalls in Salpetersäure gelöst und dient zur Bestimmung von Blei, Kupfer (häufig zur Grünfärbung zugesetzt), Kalk und Alkalien. Kalk, der mitunter den festen Fetten zugesetzt wird, kann auch in der Weise nachgewiesen werden, daß man das Fett in Chloroform löst und den Rückstand auf Kalk untersucht.

3. Unterscheidung der einzelnen Fette und Öle.

Zur Unterscheidung und Erkennung der einzelnen Fette und Öle können folgende, zum Teil bereits bei „Butter" beschriebene Methoden dienen:

a) Bestimmung der vorhandenen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren — Hehner'sche Zahl (S. 386).

b) Bestimmung der vorhandenen flüchtigen Fettsäuren, auf 5,0 g Fett berechnet und ausgedrückt durch die Anzahl cc $^1/_{10}$ Normalalkali — Reichert-Meißl'sche Zahl (S. 387).

c) Bestimmung der zur Verseifung von 1 g Fett erforderlichen Menge Kaliumhydroxyd — Köttstorffer's Verseifungszahl (S. 391).

d) Bestimmung der Jodmenge, welche das Fett aufzunehmen vermag — Hübl'sche Jodzahl.

e) Desgl. des Gehaltes der unlöslichen Fettsäuren an flüssigen und festen Fettsäuren.

f) Bestimmung der Esterzahl der acetylierten Fettsäuren.

g) Bestimmung des Glyceringehaltes.

h) Bestimmung der freien Fettsäuren und des Neutralfettes.

Zur Untersuchung der Fette sind stets die etwa vorhandenen Bestandteile an Nichtfett durch Erwärmen und Filtrieren zu entfernen, das Filtrat zu mischen und bei festen Fetten während des Erstarrens fortwährend zu rühren, weil sonst eine ungleichmäßige Ausscheidung der bei verschiedenen Temperaturen erstarrenden Triglyceride eintritt.

Von den erwähnten Untersuchungsmethoden bleibt hier noch zu beschreiben:

4. Bestimmung der Jodzahl nach Hübl[5]).

Die Bestimmung der Menge des Jods, welches die Fette aufzunehmen vermögen, ist für die Erkennung der Fette, wie auch für den Nachweis

[5]) Dinglers polytechn. Journ. Bd. 253. S. 281 u. Repertorium f. analyt. Chem. 1884. S. 301.

Digitized by Google

zugesetzter fremder Fette außerordentlich geeignet, da die verschiedenen Fette hinsichtlich der Jodabsorption sich sehr abweichend verhalten, indem z. B. die Fettsäuren der Essigsäurereihe (Stearin- und Palmitinsäure) gar kein Jod aufnehmen, die der Acrylsäurereihe (Ölsäure, Erucasäure) 2 Atome, die der Tetrolsäurereihe (Leinölsäure) 4 Atome Jod zu addieren vermögen.

Zur Bestimmung der Jodzahl nach Hübl sind folgende Lösungen erforderlich:

1. eine alkoholische Jodquecksilberchloridlösung. 25 g Jod in 500 cc 95 %tigem Alkohol gelöst, werden vermischt mit einer Lösung von 30 g Quecksilberchlorid in 500 cc 95 %tigem Alkohol. (Die vereinigte Lösung darf nach dem Mischen erst nach mindestens 12 stündigem Stehen benutzt werden.)

2. Natriumthiosulfatlösung — 24 g kristallisiertes Natriumthiosulfat gelöst in Wasser zu 1 l. Der Titer dieser Lösung wird mit 0,2—0,4 g reinem, frisch sublimiertem Jod eingestellt.

3. Chloroform (zur Lösung des Fettes).

4. Jodkaliumlösung 1 : 10.

5. Stärkelösung (durch Verkleistern von 1 g Stärke mit 100 cc Wasser).

Zur Einstellung der Jodquecksilberlösung auf die Natriumthiosulfatlösung, deren Gehalt bzw. Wirkungswert mit reinem Jod festgestellt ist, werden in einer mit Glasstopfen verschließbaren 200 cc-Flasche 10 cc Chloroform mit 10 cc obiger Jodquecksilberlösung versetzt und unter zuweiligem Schütteln 2—3 Stunden bei Seite gestellt, alsdann 10 cc Jodkaliumlösung zugegeben und auf etwa 150 cc mit Wasser verdünnt.

Aus einer in $^1/_{10}$ cc geteilten Bürette läßt man nun unter häufigem Schütteln so lange Natriumthiosulfatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit eben noch gelb gefärbt erscheint; man versetzt mit 1 cc Stärkelösung und titriert weiter, bis die blaue Farbe eben verschwindet und das am Boden befindliche Chloroform farblos erscheint.

Aus der verbrauchten Menge der für reines Jod eingestellten Natriumthiosulfatlösung berechnet man die in 10 cc Jodquecksilberlösung enthaltene Menge des aktiven Jods.

Zur Ausführung der Untersuchung wägt man von trocknenden Ölen 0,2—0,3 g, von nicht trocknenden 0,3—0,4 g, von festen Fetten 0,8—1,0 g in einer 200 cc fassenden, mit Glasstopfen verschließbaren Flasche ab, löst das Fett in 10 cc Chloroform und läßt 20 cc obiger titrierter Jodquecksilberchloridlösung zufließen. Die Flasche läßt man unter bisweiligem Umschütteln 2 Stunden verschlossen stehen.

Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung ein, so läßt man noch 5—10 cc Jodlösung zufließen.

Wenn nach 2 Stunden die Flüssigkeit noch deutlich braun erscheint, wird das nicht gebundene Jod zurücktitriert.

Zu diesem Zweck versetzt man mit 10 cc Jodkaliumlösung, verdünnt mit Wasser auf 150 cc und läßt unter Schütteln, wie vorhin angegeben, so viel Natriumthiosulfatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit noch schwach gelblich erscheint. Nach Zusatz von 1 cc Stärkekleister wird weiter titriert, bis die blaue Farbe verschwunden ist und das Chloroform am Boden der

Digitized by Google

Flasche farblos erscheint. Von der in 20 cc zugesetzten Jodmenge wird die zurücktitrierte in Abzug gebracht. Die Differenz ist an Fett gebunden.

Die absorbierte Jodmenge wird auf Procente des angewendeten Fettes berechnet und diese Zahl als Jodzahl bezeichnet.

Da die alkoholische Jodqueckfilberchloridlösung geringe Beständigkeit besitzt, so muß der Titer einer vorrätig gehaltenen Lösung vor jedem Versuch festgestellt werden.

Morawsky und Demski[6]) bestimmen die Jodzahl für die freien Fettsäuren. Zur Gewinnung der freien Fettsäuren verfährt man wie nach Hehner S. 386. Oder wenn größere Mengen gewonnen werden sollen, so rührt man 50 g Fett mit 40 cc Kalilauge von 1,4 spez. Gewicht und mit 40 cc Alkohol an, setzt etwa 1 l Wasser zu, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols, zerlegt die Seife mit Schwefelsäure und kocht so lange, bis die Fettsäuren vollständig klar aufschwimmen; dieselben werden entweder filtriert, mit kochend heißem Wasser ausgewaschen oder nach dem Erstarren zu einem Kuchen abgehoben und zur Befreiung von Schwefelsäure ꝛc. 2 mal mit Wasser umgeschmolzen, dann getrocknet, gemischt und hiervon die obige Menge zur Ermittelung der Jodzahl verwendet.

Die Tabelle S. 412—413 enthält eine Übersicht über die für die einzelnen Fette nach den verschiedenen Untersuchungsmethoden gewonnenen Resultate.

5. Bestimmung des Gehaltes der unlöslichen Fettsäuren an flüssigen und festen Fettsäuren.

Diese Bestimmung wird am besten nach Kreusel[7]) oder nach Röse[8]) ausgeführt: 2—3 g Öl bzw. Fett werden in einem weithalsigen Kolben von 100 bis 150 cc Inhalt abgewogen, mit 2—3 g Ätzkali und 10 cc 90%igen Alkohols auf dem Wasserbade verseift. Nach der Verseifung setzt man etwas Wasser und einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu, neutralisiert genau mit Essigsäure, verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in ca. 80 cc heißen Wassers und fällt mit Bleiessig. Die Bleiseifen legen sich bei schwacher Bewegung vollkommen an die Kolbenwandung an; man gießt nach dem Erkalten die Flüssigkeit durch ein kleines Filter und wäscht einige Male mit heißem Wasser nach; den Kolbeninhalt schmilzt man auf dem Wasserbade, läßt erkalten, gießt das angesammelte Wasser gleichfalls auf das Filter und trocknet den Kolben samt Inhalt sowie das benutzte Filter bei gelinder Wärme.

Hierauf behandelt man den Kolbeninhalt mit Äther, filtriert die gelöste Bleiseife der flüssigen Fettsäuren durch das vorher benutzte und getrocknete Filter in ein gewogenes Porzellanschälchen, indem man das Filter gut bedeckt hält, wäscht den Rückstand und das Filter hinreichend mit Äther nach, läßt die Ätherlösung in der Schale verdunsten, trocknet den Rückstand erst im Wasserbade, dann über Schwefelsäure und wägt.

Der gewogene Rückstand wird vorsichtig verbrannt, die aus Bleioxyd und Blei bestehende Asche mehrmals mit Salpetersäure angefeuchtet, auf dem Wasserbade getrocknet, schwach geglüht und schließlich gewogen, nachdem man sich überzeugt hat, daß alles Blei in Oxyd übergeführt ist, d. h. daß die Asche nach abermaligem Anfeuchten und schwachem Glühen keine

[6]) Dinglers polytechn. Journ. 258. S. 41.
[7]) Pharm. Centralhalle Bd. 5. S. 337.
[8]) Repertorium f. analyt. Chem. 1886. S. 685.

Digitized by Google

Gewichtsvermehrung mehr zeigt. Letzteres Gewicht von ersterem abgezogen, ergiebt die Menge der Anhydride der flüssigen Fettsäuren; um das Gewicht der natürlichen wasserhaltigen Fettsäuren zu finden, muß man die der gefundenen Bleioxydmenge äquivalente Wassermenge hinzuaddieren, d. h. man multipliziert das gefundene Gewicht Bleioxyd mit $\frac{18}{223} = 0{,}0807$ und addiert diese Menge zu der Menge Fettsäureanhydride.

Der dem Filter und dem darauf befindlichen Rückstand anhaftende Äther von der Ätherlösung wird an der Luft verdunsten gelassen und die Bleiseifen der festen Fettsäuren, welche nach Verflüchtigung des Äthers sich leicht vom Filter ablösen, werden verlustlos in den Kolben zurückgebracht, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt und darauf die Flüssigkeit wiederholt mit Äther durchgeschüttelt. Man läßt die vereinigten klaren — nötigenfalls filtrierten — Ätherauszüge verdunsten und wägt den Rückstand nach genügendem Trocknen im Wasserbade als „feste Fettsäuren".

6. Bestimmung der Esterzahl der acetylierten Fettsäuren. — Acetylzahl.

Die Oxyfettsäuren haben die Eigenschaft, bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Acetylgruppe aufzunehmen, während alle anderen Fettsäuren mit derselben keine Verbindung eingehen. Hierdurch erhalten die Oxyfettsäuren die Fähigkeit, nach der Anlagerung des Acetylradikales größere Mengen Kali zu binden, als dieselben im freien Zustande zu neutralisieren vermögen.

Die Differenz zwischen der Verseifungszahl der freien Fettsäuren und der der acetylierten in mg KOH auf 1 g Fettsäure ausgedrückt, heißt die Acetylzahl.

Zur Ausführung der Untersuchung werden nach Benedikt und Ulzer[9]) 20 bis 50 g der aus einem Fett abgeschiedenen festen, nicht flüchtigen Fettsäuren mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, darauf in einem hohen Becherglase mit 500 cc heißem Wasser gemischt und einige Zeit weiter gekocht, wobei man, um ein Stoßen der Flüssigkeit zu verhüten, durch ein Kapillarrohr, welches bis auf den Boden des Becherglases reicht, einen langsamen Kohlensäurestrom durchleitet.

Man hebert das Wasser ab und kocht noch dreimal mit einer gleichen Menge Wasser aus, oder so lange, bis das abgeheberte Wasser Lackmuspapier nicht mehr rötet. Endlich filtriert man im Trockenschrank die acetylierte Säure durch ein trocknes Filter und bestimmt in dieser die Verseifbarkeit mit $^1/_2$ Normalkalilauge. 1—2 g der acetylierten Fettsäuren werden zu diesem Zweck in säurefreiem Alkohol gelöst, mit Phenolphtalein versetzt und mit $^1/_2$ Normalnatronlauge titriert. In einer anderen Probe der abgeschiedenen Fettsäuren, die nicht mit Essigsäureanhydrid behandelt worden ist, wird ebenfalls durch Titration mit derselben $^1/_2$ Normalnatronlauge in alkoholischer Lösung die Verseifungszahl festgestellt. Die Differenz zwischen den gefundenen Zahlen in mg KOH auf 1 g Fettsäure ausgedrückt giebt die Acetylzahl.

Die Acetylzahl ist gleich 0, wenn die Probe keine Oxyfettsäuren enthält; bei dem an Oxyfettsäuren reichen Ricinusöl ist sie 153,4 mg.

7. Bestimmung des Glyceringehaltes.

Die Bestimmung des Glycerins in einem Fette durch Verseifung des letzteren und Auslaugung mit Ätheralkohol hat ihre Schattenseiten, da nicht unbeträchtliche Mengen Glycerin beim Verdampfen verloren gehen und

[9]) Nach Monatshefte f. Chem. Bd. 3. S. 41 im Chem. Centralbl. 1897. S. 468.

Digitized by Google

auf der anderen Seite auch Fettsäuren mit in die Extraktionsflüssigkeit übergehen.

α) Die Eigenschaft des Glycerins, in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat oxydiert zu werden zu Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 6O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$$

benutzen Benedikt und Zsigmondy[10]) zur quantitativen Bestimmung des Glycerins, indem sie die Menge der Oxalsäure bestimmen.

5 g Fett werden mit Kalihydrat und ganz reinem Methylalkohol[11]) verseift, der Alkohol durch Verdampfen verjagt, der Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure zersetzt und die Fettsäuren durch Erwärmen der Flüssigkeit auf der Oberfläche gesammelt. Man filtriert in einen geräumigen Kolben, wäscht gut aus, neutralisiert annähernd mit Kalilauge und setzt noch 10 g festes Ätzkali hinzu. In die stark alkalische Flüssigkeit wird jetzt in der Kälte so viel gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen, daß dieselbe nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich erscheint. Der bis zum Kochen erhitzten Flüssigkeit, welche unter Ausscheidung von Manganhyperoxyd rot werden muß, wird so viel wässerige schweflige Säure hinzugesetzt, als zur vollständigen Entfärbung notwendig ist. Man filtriert den ausgeschiedenen Rückstand ab und wäscht mit siedendem Wasser gut aus. Das Filtrat wird alsdann mit Essigsäure stark sauer gemacht, zum Sieden erhitzt und durch Zusatz von Chlorcalcium die Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt.

Da letzteres häufig noch Kieselsäure und auch Gyps enthält, so darf man dasselbe nach dem Glühen vorläufig noch nicht als reines Calciumoxyd ansprechen. Den wirklichen Kalkgehalt erfährt man auf alkalimetrischem Wege, indem man den das Calciumoxyd enthaltenden Tiegelinhalt mit $^1/_2$ Normalsalzsäure löst und den Überschuß der Salzsäure mit $^1/_2$ Natronlauge zurücktitriert.

1 Teil $CaO = 1{,}77$ Teile Glycerin oder 1 Teil $Na_2O = 1{,}484$ Teile Glycerin oder 1 Teil $HCl = 1{,}314$ Teile Glycerin.

Bei dieser Methode gelangen außer dem Glycerin noch alle in dem Fett vorhandenen löslichen Fettsäuren zur Oxydation. Diese Fettsäuren geben aber bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach der obigen Vorschrift weder Oxalsäure noch eine andere durch Kalk in essigsaurer Lösung fällbare Säure, so daß ihre Gegenwart die Glycerinbestimmung nicht beeinflußt.

β) Bestimmung des Glycerins in Fetten auf maßanalytischem Wege nach O. Hehner[12]).

Diese Methode beruht auf der Zersetzung des Glycerins durch Kalibichromat und Schwefelsäure zu Kohlensäure und Wasser, und weiter auf der Bestimmung des reduzierten Bichromats.

1 Teil Glycerin gebraucht zur völligen Oxydation 7,486 $K_2Cr_2O_7$.

---

[10]) Chem. Ztg. Bd. 9. S. 975.

[11]) Zur Verseifung darf kein Äthylalkohol verwendet werden, da nach Angabe von B. u. Zs. bei späterem Versetzen mit Kaliumpermanganat der in der Seife zurückgehaltene Äthylalkohol in Oxalsäure übergeführt werden würde.

[12]) Rep. d. Chem. Zeit 1889 S. 68.

Digitized by Google

Die erforderlichen Lösungen sind:

1. 80 g krystallisiertes Kaliumbichromat mit 150 cc conc. Schwefelsäure auf 1 l. (Der Titer der Lösung wird eingestellt auf metallisches Eisen.)

2. Eisenammoniumsulfatlösung 120 g : 1 l (oder besser 119 g = rund 17 g metallisches Eisen).

3. Bichromatlösung in der 10 fachen Verdünnung von Nr. 1.

Die Ferrolösung wird genau auf die Chromatlösung eingestellt und der Glycerinwert des Bichromats berechnet, indem man den Gehalt des reduzierten Kaliumbichromats $K_2Cr_2O_7$ dividiert durch die Zahl 7,486.

Zur Bestimmung des Glycerins in Fetten verseift man ca. 3 g Fett mit alkoholischem Kalihydrat, verdünnt sofort auf etwa 200 cc, zersetzt die Seife mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt die unlöslichen Fettsäuren wie üblich. Das Filtrat mit den Waschwässern zusammen etwa 500 cc wird in einem lose bedeckten Becherglase schnell auf die Hälfte eingedunstet, darauf 25 cc Schwefelsäure, welche vorher etwas verdünnt war, zugesetzt und hierauf 50 cc der eingestellten Kaliumbichromatlösung hinzugegeben. Man erhitzt 2 Stunden fast bis zum Sieden, titriert den Überschuß des $K_2Cr_2O_7$ mit einem Überschuß von Ferrosulfat und schließlich das letztere mit $^1/_{10}$ Bichromatlösung zurück unter Benutzung von Ferricyanid als Indikator.

Aus dem verbrauchten Bichromat wird das Glycerin, wie schon bemerkt, durch Division mit der Zahl 7,486 berechnet.

Lösliche Fettsäuren, wie Buttersäure und die höheren Fettsäuren wirken auf Bichromat nicht ein.

Es wurden z. B. gefunden: Glycerin

	nach Benedikt	nach Hehner
Olivenöl	10,15—10,38	10,26
Leinöl	9,45— 9,97	10,24
Cocosöl	13,3 — 14,5	
Talg	9,94—10,21	
Kuhbutter	11,59	11,96—12,40
Bienenwachs	0,0	
Leberthran		9,87

8. Bestimmung der freien Fettsäuren und des Neutralfettes.

3—5 g Fett werden in 25—30 cc phenolphtaleïnhaltigem Äther-alkohol gelöst und mit $^1/_{10}$ Normalalkali titriert.

Die in dem Ätheralkohol enthaltene Säure wird entweder für sich titriert (in einem gleichen Volumen), oder man neutralisiert die angewendete Menge desselben vor dem Lösen des Fettes bzw. Öles.

Der Gehalt an freien Fettsäuren wird entweder nach Köttstorffer in Grad, d. h. verbrauchten cc-Normalalkali pro 100 g Fett ausgedrückt oder nach E. Salkowsky's Vorschlage als „freie Ölsäure" berechnet.

1 cc Normalalkali = 0,282 g Ölsäure oder 0,088 g Buttersäure oder 1 Gewichtsteil Natron (Na_2O) = 9,097 Gewichtsteile Ölsäure = 2,839 Gewichtsteile Buttersäure.

(Fortsetzung S. 414).

Digitized by Google

	Spez. Gewicht bei 15° C.	Natürliches Fett		Fett-
		Schmelzpunkt C°	Erstarrungspunkt C°	Schmelzpunkt C°
I. Trocknende Öle.				
Leinöl	0,930—0,935	—16	—20	11—17
Mohnöl	0,924—0,937	—	—18	20,5
Hanföl	0,925—0,931	—	—27,5	19,0
Nußöl	0,925—0,926	—	—27,5	20,0
Sonnenblumenöl	0,924—0,926	—	—16	23,0
II. Nicht trocknende Öle.				
Olivenöl	0,909—0,917[13])	—	—6	24,0
Mandelöl	0,917—0,920	—	—25	14,0
Aprikosenöl	0,915—0,919	—	—14	4,5
Raps- oder Rüböl	0,9112—0,9175	—	—2,0—10	18—22
Sesamöl	0,923—0,924	—	—5	26
Erdnußöl oder Arachisöl	0,916—0,920	—	—3	27,7
Baumwollsamenöl	0,922—0,930	—	—1	38,2
Ricinusöl	0,960—0,964	—	—17	13
III. Thrane.				
Dorschleberthran	0,923—0,930	—	0	51—52
Japanischer Leberthran	0,908	—	—	50—51,0
Robbenthran	0,925	—	—	57,5
IV. Feste Pflanzenfette.				
Palmöl	0,945	27—42,5	—	47,7
Palmkernöl	0,952	25—26	20,5	—
Cocosöl	0,925	24,0	22—23	24,6
Cacaobutter	0,945—0,952	33,5	23	48,0—49,0
Muskatbutter	0,990—0,995	45—51	41,8	42,5
Malabartalg	0,915	36,5	30,5	56,6
Japanwachs	0,975—0,980	50,4	40,5	—
V. Feste tierische Fette.				
Kuhbutterfett[14])	0,936—0,940[15])	31—31,5	19—20	38,0
Rindstalg	0,952—0,953	42,5—43	37,0	45,0
Hammeltalg	0,937—0,960	46,5—47,4	32—36	45—46
Schweinefett (Schmalz)	0,931—0,932	26—31	26	35,0
Knochenfett	0,914—0,916	21—22	15	30,0
Wollschweißfett	0,973	42,1	40,0	—
VI. Wachsarten.				
Carnaubawachs (Pflanzenwachs)	0,959—0,999	84,1	80—81	—
Bienenwachs, gelb	0,965—0,975	62,0	—	—
desgl. weiß	0,973	63—64	—	—
Walrat	0,960	43,5—44,1	44,0	—

[13]) Geringere Sorten haben ein spez. Gewicht von 0,920—0,925. — [14]) Über die 100° C. = 0,865—0,868.

Digitized by Google

säuren	Hehner's Zahl (Gehalt an unlöslichen Fettsäuren)	Reichert-Meißl'sche Zahl (Flüchtige Fettsäuren pro 5 g)	Verseifungszahl nach Köttstorffer (mg KOH pro 1 g Fett).	Hübl'sche Jodzahl	
Erstarrungspunkt C°	%	cc		für Fett	für Fettsäuren
		1/10 Normalalkali			
13,3	—	0,2—0,9	189—195	148,1—158,0	155,2—156
16,5	95,38	0,2	192,8—194,6	134—136	—
15,0	—	—	193,1	143	122,2—125,2
16,0	—	—	196	143	—
17,0	—	—	—	—	—
22,0	95,43	0,6	191,8—(196)	78,5—84,0	86,1
5,0	96,2	—	195,4	98,4	—
0,0	—	—	192,9	100	—
12,2	95,1	0,5—0,8	178,7	100,4—102,8	96,3—99
22,3	95,86	0,1—0,7	190	106	108,9—111,4
23,8	95,86	0,4	191,3—(196,6)	103	95,5—96,9
35,5	95,75	0,5	191—196	106—110	111—111,4
3,0	—	—	181—181,5	84,4	86,6—88,3
—	—	0,1—0,3	171—189	127—129	—
—	—	—	—	120	—
—	—	—	178	127	—
42,5	95,6	0,32—1,0	202	51,5—52,4	—
—	—	3,5—4,3	247,6	13,4—13,6	3,6—4,7
19,0	—	5,6—7,4	257,3—268,4	8,9—9,4	8,4—8,8
51,0	94,6	—	—	51,0	—
40,0	—	—	—	31,0	—
54,8	—	—	191,9	—	—
—	—	—	222,4	4,2	—
35,8	87,5	21,0—32,0	220,5—232,0	26,0—35,1	—
43,5—45,0	—	0,5	196,5	40,0—44,0	—
—	—	—	—	—	—
34,0	96,15	0,3—0,6	194,6—195,8	57,1—60,0	—
28,0	—	—	190,9	68,0	57,4
—	—	—	169,8	36	—
—	—	—	93,1	—	—
—	—	—	97—107,0	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	108,1	—	—

Grenzzahlen vergl. unter „Butter". — [15]) Spez. Gewicht des Kuhbutterfettes bei

Digitized by Google

Der Gehalt der Speiseöle an freier Säure (als Ölsäure berechnet) beträgt nicht unter 0,47 % und nicht über 5,75 %. Im Durchschnitt fand H. Nördlinger für:

Speise-Rüböl	1,19 %
„ Mohnöl	1,92 „
„ Erdnußöl	1,94 „
„ Sesamöl	1,97 „
„ Olivenöl	1,69 „

Enthält ein Öl noch von der Reinigung her freie Mineralsäuren, so lassen sich dieselben bestimmen, indem man das Öl mit Wasser ausschüttelt, die wässerige Schicht von dem Öl trennt und titriert.

Zur Bestimmung des Neutralfettes neutralisiert man, wie vorhin angegeben, in der alkoholischen Lösung von 1—2 g Fett durch Titration die freien Fettsäuren, verdünnt mit gleichem Volumen Wasser und schüttelt wiederholt mit Petroläther aus. Der nach dem Abdestillieren des Petroläthers verbleibende Rückstand wird als Neutralfett gewogen.

Die Tabelle S. 412 und 413 enthält eine Zusammenstellung der nach vorstehenden Methoden erhaltenen wichtigsten Resultate.

III. Verhalten der Fette gegen einige Reagentien.

1. Unterscheidung der trocknenden Öle von den nicht trocknenden.

a) Die Elaïdinprobe.

Die nicht trocknenden Öle unterscheiden sich in ihrer Konstitution von den trocknenden durch ihren hohen Gehalt an Olein, während letztere hauptsächlich Leinölsäure und die ihr verwandten Säuren enthalten.

Wie die Oleïnsäure die Eigenschaft hat, durch salpetrige Säure in die ihr isomere Elaïdinsäure übergeführt zu werden, so wird ihr Triglycerid, das Olein, in die feste Modifikation des Elaïdins verwandelt. Die in den trocknenden Ölen vorhandenen Triglyceride dagegen bilden keine feste Verbindung.

Nach der im Pariser Laboratorium gebräuchlichen Methode werden 10 g Öl mit 5 g Salpetersäure von 40—42° Bé. und 1 g Quecksilber etwa 3 Minuten lang geschüttelt, bis sich das Quecksilber gelöst hat. Nach 20 Minuten langem Stehen der Mischung wird abermals geschüttelt und nun die Masse der Ruhe überlassen.

Es wurde bei reinen Ölen folgendes Verhalten beobachtet:

Olivenöl war nach	1	Stunde	—	Minuten	fest		
Erdnußöl	„	„	1	„	20	„	„
Sesamöl	„	„	3	„	5	„	„
Rüböl	„	„	3	„	5	„	„

Leinöl bildete einen roten teigigen Schlamm
Leberthran desgleichen und schäumend
Hanföl blieb unverändert.

Sind trocknende Öle den nicht trocknenden beigemengt, so scheiden sie sich je nach ihrer Quantität in öligen Tropfen oder als flüssige Schicht über der Elaïdinmasse aus.

Digitized by Google

b) Temperaturerhöhung durch Mischen der Fette mit conc. Schwefelsäure.

Die Beobachtung, daß trocknende Öle mit conc. Schwefelsäure sich weit stärker erhitzen als nicht trocknende, hat Maumené veranlaßt, eine Reihe von Untersuchungen anzustellen, deren Resultate so wesentliche Unterschiede zeigen, daß diese Methode sehr wohl geeignet erscheint, unter Umständen qualitativ Zusätze von trocknenden Ölen zu nicht trocknenden nachzuweisen.

Um vergleichende Resultate zu erhalten, muß man stets unter genau denselben Bedingungen arbeiten, d. h. mit gleichen Quantitäten Öl und höchst conc. Schwefelsäure von derselben Anfangstemperatur. Die Versuche müssen ferner angestellt werden in einem und demselben Gefäße, welches mit einem schlechten Wärmeleiter zu umgeben ist.

Die zu verwendende Schwefelsäure erhitzt man $^1/_2$ Stunde auf 320° C., läßt unter dem Exsiccator erkalten und füllt dieselbe sofort in eine Flasche.

Zur Ausführung der Probe pipettiert man in ein kleines Becherglas 10 cc der vorbereiteten Schwefelsäure, tariert und wägt 50 g Öl hinein.

Mit einem Thermometer rührt man rasch und so lange um, bis das Quecksilber wieder zu sinken beginnt. Dann liest man ab und zieht die Anfangstemperatur von der gefundenen ab.

H. W. Wiley[16]) empfiehlt diese Prüfung auch für die Nachweisung von Baumwollsamenöl in Schweinefett und verfährt wie folgt:

Eine Röhre von 24 cm Länge und 5 cm Durchmesser ist mit einem 3fach durchbohrten Pfropfen versehen. Durch die eine Öffnung führt ein Thermometer, durch die 2te ein Trichterrohr für die Zuleitung der Schwefel-

	Maumené	Pariser Laboratorium
a) Nicht trocknende Öle:		
Olivenöl	42° C.	51,0—55,5° C.
Erdnußöl	—	62
Sesamöl	68	66
Rüböl	57	—
Baumwollsamenöl	53[17])	69,5
Mandelöl	53,5	—
Bucheckernöl	65	—
Ricinusöl	47	—
b) Trocknende Öle:		
Mohnöl	—	73
Hanföl	98	—
Nußöl	101	—
Leinöl	133	114,5 (kalt gepreßt)
c) Thrane:		
Leberthran hell	103	—
„ braun	—	89,5
d) Schweineschmalz	39,0[17])	—

[16]) H. W. Wiley: Foods and Food adulterants 5. Part. Washington 1890.

[17]) Von Munroe beobachtet; bei einer Anfangstemperatur von 25° C. stieg die Temperatur bei Schweineschmalz auf 64° C., bei Baumwollesamenöl auf 78—79° C.

Digitized by Google

säure, durch die 3te Öffnung ein unten gewundenes Glasrohr, welches zum Mischen des Fettes mit der Schwefelsäure dient.

50 g Fett bzw. Öl werden in die Röhre gebracht, auf 25° C. erwärmt, darauf durch das Trichterrohr unter langsamem Zutröpfeln und stetigem Mischen mit 10 cc conc. Schwefelsäure versetzt und die Temperatur notiert, wenn sie am höchsten ist. Dieses pflegt nach 2—3 Minuten der Fall zu sein.

Die gefundenen Temperaturerhöhungen siehe S. 415.

c) Aufnahmevermögen der Fette für Sauerstoff.

Da die Eigenschaft des Trocknens der Öle auf einer Sauerstoffaufnahme beruht, so ist mit dem in kurzer oder längerer Zeit stattfindenden Eintrocknen der Öle eine größere oder geringere Absorption an Sauerstoff verbunden.

Während trocknende Öle erst nach Monaten das Maximum ihrer Sauerstoffabsorption erreichen, wird dieser Prozeß bei Gegenwart von fein verteiltem metallischen Blei bzw. Kupfer sehr beschleunigt.

Zur Ausführung des Verfahrens fällt man aus einer wässerigen Bleiacetatlösung das Blei mittelst Zinkstäbchen oder Kupfer aus Kupfersalz-Lösungen mit Eisenstäbchen, wäscht den Niederschlag mit Wasser, darauf mit Alkohol und Äther aus und trocknet im Vakuum.

Von dem so dargestellten Blei- oder Kupferpulver wird etwa 1 g auf einem großen Uhrglase ausgebreitet, dasselbe tariert und aus einer Pipette 0,5—0,7 g des zu untersuchenden Öles so zugegeben, daß die einzelnen Tropfen Öl jeder für sich ohne in einander zu fließen mit dem Metallpulver in Berührung kommen.

Man läßt bei mittlerer Temperatur in einem sehr hellen trocknen Raume unter Vermeidung des direkten Sonnenlichtes stehen.

Die Gewichtszunahme beginnt bei trocknenden Ölen nach 18 Stunden, und ist spätestens nach 3 Tagen beendet.

Nicht trocknende Öle zeigen erst nach 4—5 Tagen eine geringe Gewichtszunahme.

	Gewichtszunahme		
	nach 2 Tagen	nach 7 Tagen	der Fettsäuren nach 8 Tagen
Leinöl	14,3 %		11,0 %
Nußöl	7,9		6,0
Mohnöl	6,8		3,7
Cottonöl	5,9		0,8
Bucheckernöl . . .	4,3		2,6
Sesamöl	0,0	2,4 %	2,0
Erdnußöl	0,0	1,8	1,3
Rüböl	0,0	2,9	0,9
Olivenöl	0,0	1,7	0,7

2. Charakteristische Reaktionen einiger Fette.

a) Cruciferenöle verraten sich durch ihren Gehalt an Schwefelverbindungen.

Digitized by Google

Etwa 5 g Fett werden mit Ätzkali und etwas Wasser verseift, wodurch bei Gegenwart von organischen Schwefelverbindungen Schwefelkalium entsteht, welches auf Zusatz einiger Tropfen einer Blei- oder besser Silbersalzlösung Schwarz- oder Braunfärbung giebt.

Oder man verseift eine abgewogene Menge des Fettes in einer geräumigen Silberschale mit alkoholischer Kalilauge, dampft zum Syrup ein, läßt erkalten, fügt einige Stücke reines Kalihydrat, sowie $^1/_8$ vom Gewicht Salpeter und einige Tropfen Wasser hinzu. Dann schmilzt man unter Umrühren mit einem Silberspatel durch vorsichtiges Erhitzen über kleiner Flamme (am besten Spiritusflamme) und erhitzt schließlich stärker, bis die Masse weiß gebrannt ist. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, spült die Lösung in ein Becherglas, setzt Salzsäure in geringem Überschuß zu und fällt wie üblich mit Chlorbarium.

Da manche durch Extraktion mittelst Schwefelkohlenstoff gewonnene Fette geringe Mengen des Extraktionsmittels zurückbehalten, so geben auch so gewonnene Fette die oben beschriebene Schwefelreaktion.

Es kann deshalb bei Eintritt der Schwefelreaktion nicht immer mit Sicherheit auf das Vorhandensein von Cruciferenöl geschlossen werden, wohl aber ist bei Nichteintritt der Schwefelreaktion die Abwesenheit von Cruciferenöl dargethan.

Als weiterer charakteristischer Bestandteil des Rüböles ist auch die Erucasäure, die auch im Senföl und Traubenkernöl nachgewiesen ist, zu nennen. Man gewinnt dieselbe nach C. L. Reimer und W. Will[18]) wie folgt:

Das Rüböl wird mit alkoholischem Kalihydrat verseift; aus der Lösung werden, nachdem der Alkohol größtenteils verjagt ist, die Fettsäuren durch Schwefelsäure abgeschieden und mittelst eines Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Man löst dieselben in der 3fachen Menge Alkohol von 95 % und kühlt die Lösung auf 0° C. ab. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Erucasäure in schönen Krystallen aus; man preßt dieselben zwischen Leinewand (oder auch Fließpapier) scharf ab, löst nochmals in Alkohol und läßt bei 0° C. krystallisieren. Die so gereinigte Erucasäure ist an ihrem Schmelzpunkt bei 34° C. zu erkennen.

b) Leinöl. Leinöl aus dem Samen von Linum usitatissimum unterscheidet sich von allen anderen flüssigen Ölen dieser Art durch die höchste Jodzahl; diese kann daher am ersten zum Nachweis von etwaigen Verfälschungen dienen. Rüböl-Zusatz kann weiter an einem Schwefelgehalt und an der Elaïdinprobe, Cottonöl an dem unverseifbaren Anteil (vergl. unter Olivenöl), Thrane an den Farbenreaktionen, Harz und Harzöl nach der allgemeinen Methode (vergl. unten S. 423) erkannt werden.

c) Olivenöl. Das aus der Frucht des Ölbaumes (Olea europaea) gewonnene Olivenöl wird in den feinen Sorten (Jungfernöl, Provenzer und Aixer-Öl) zu Speisezwecken, in den weniger feinen Sorten (Nachmühlenöl, Höllenöl, Sottochiari 2c.) zu Beleuchtungszwecken und zur Seifenfabrikation verwendet. Die Qualität des Olivenöles ist nämlich von der

[18]) Ber. d. d. chem. Ges. 1886 Bd. 19 S. 3320.

Digitized by Google

Varietät der Oliven, dem Grade der Reife, der Art des Einsammelns, der Stärke des Pressens 2c. bedingt. Die Farbe desselben schwankt zwischen farblos bis goldgelb. Das aus Olivenkernen gepreßte oder mit Schwefelkohlenstoff extrahierte Olivenkernöl hat eine chlorophyllgrüne bzw. dunkelgrünlichbraune Farbe.

Olivenöl enthält ca. 28 % feste Glyceride (Palmitin, Stearin, wenig Arachin) und 72 % Olein, ferner Cholesterin in geringer Menge.

Zur Verfälschung dienen vorwiegend Sesamöl, Rüböl, Mohnöl, Cottonöl, Arachisöl und für Brennzwecke auch Mineral- und Parfümerieöl). Von denselben unterscheidet es sich zunächst durch seine niedrige Jodzahl.

Zusatz von Rüböl giebt sich event. durch eine geringere Verseifungszahl und durch den Gehalt an Schwefel zu erkennen.

Baumwollsaatöl oder Cottonöl wird qualitativ am besten nach der Methode von E. Bechi nachgewiesen, wobei, wie eine italienische Prüfungs-Kommission geltend macht, zu beachten ist, daß das Reagens freie Salpetersäure enthalten muß und die Öle filtriert angewendet werden müssen[19]). Es besteht:

Reagens I aus: 1 g Silbernitrat,	Reagens II aus: 100 g Amylalkohol
200 g Alkohol	15 g Colzalöl
40 g Äther	(Kohlsaatöl)
0,1 g Salpetersäure	

10 cc des zu prüfenden Öles werden mit 10 cc von Reagens II und 1 cc von Reagens I gemischt, gut durchgeschüttelt und dann $^1/_4$ Stunde auf ca. 100° C. erhitzt.

Die eintretende mehr oder minder starke Bräunung läßt einen Zusatz von 15 % Baumwollsaatöl recht wohl erkennen; bei unter 10 % Zusatz wird die Reaktion unsicher. Bei zu wenig freier Salpetersäure kann auch reines Olivenöl sich bräunen, bei zu viel freier Säure tritt die Bräunung auch bei Baumwollsaatöl nicht mehr sicher auf.

Rödiger giebt an, daß Baumwollsaatöl einen unverseifbaren Anteil enthält, der beim Verseifen und Trocknen der Seife durch Extraktion der letzteren mit Benzin gewonnen werden kann und beim Verdunsten des letzteren als goldgelbe Tropfen zurückbleibt.

A. Audoynaud[20]) bringt in ein Reagensrohr von 15 cm Länge und 1,5 cm Weite 2 cc des fraglichen Öles und 0,1 g gepulvertes Kaliumbichromat und schüttelt damit einige Augenblicke; sodann wird Salpeterschwefelsäure bis zum Gesamtvolumen von 4 cc zugesetzt und von neuem geschüttelt, wobei die Flüssigkeit braunrot wird; nach 2 Minuten füllt man mit Äther bis zu 5 cc auf und schüttelt wieder durch. Hierbei bildet die grünliche Flüssigkeit zwei Schichten, nach einiger Zeit tritt lebhaftes Aufbrausen ein, indem salpetrige Säure entweicht und das Öl mit grüner Färbung an die Oberfläche kommt. Bei Zusatz von 5 % Sesam-, Erdnuß-, Cotton- oder Mohnöl soll eine Färbung von gelbgrün bis gelb oder gelbrot ein-

[19]) Chem. Ztg. 1887 Bd. 11 S. 1328.
[20]) Chem. Ztg. 1885 S. 1616.

Digitized by Google

treten. Zur besseren Beobachtung soll man Wasser hinzusetzen; die Färbung soll einige Stunden anhalten.

Nach Levallois[21]) ist jedoch diese Reaktion nicht sicher, da auch einige Olivenöl-Sorten eine Gelbfärbung zeigen. Levallois benutzt die Absorption des Olivenöles von Brom zur Unterscheidung bzw. zum Nachweis von Verfälschungen.

1 g Olivenöl absorbiert 500—544 mg Brom, andere Öle bedeutend mehr, nämlich:

Rüböl	640 mg	Mohnöl	835 mg
Baumwollsaatöl . . .	645 „	Leinöl	1000 „
Sesamöl	695 „		

Man wägt 5 g des betreffenden Öles in einem Probierröhrchen von ca. 150 mm Länge, 15 mm Durchmesser ab, und giebt 10 cc einer alkoholischen Kalilösung (1 Teil Kalihydrat auf 5 Teile 93 %igen Alkohol) hinzu. Das Röhrchen wird mit einem Kork verschlossen, im kochenden Wasserbade ca. 1/4 Stunde bis zur vollständigen Verseifung erhitzt, dann mit Alkohol bis zu 50 cc aufgefüllt und durchgemischt. Von der alkoholischen Lösung bringt man 5 cc in ein Gläschen mit eingeschliffenem Glasstöpsel, säuert mit Salzsäure an und titriert mittelst einer wässerigen conc. Bromlösung, deren Titer mit arseniger Säure festgestellt ist. Den Endpunkt der Sättigung erkennt man daran, daß die gelbliche Färbung nach Umschütteln des Fläschchens nicht mehr verschwindet.

d) Baumwollsaatöl oder Cottonöl. Das Baumwollsaatöl oder Cottonöl, gewonnen aus den Samen der Baumwollstaude (Gossypium), hat die Eigenschaft, aus einer schwach salpetersäurehaltigen alkoholischen Silberlösung das Silber zu reduzieren.

Die reduzierende Wirkung des Cottonöles ist einem stets in ihm enthaltenen unverseifbaren Bestandteile zuzuschreiben. Diese beiden Eigenschaften (die Reduktion von Silberlösung und der Gehalt an unverseifbarem Fette (vergl. unter „Olivenöl"), ferner der hohe Gehalt an Phytosterin nach A. Salkowsky (vergl. unter „Thran" S. 421) können zum Nachweis desselben in anderen Ölen dienen. Um es z. B. im Schweineschmalz, welches häufig damit verfälscht wird, nachzuweisen, löst man nach Bechi-Hehner 1 g salpetersaures Silber in 200 cc Alkohol, giebt 40 cc Äther hinzu und säuert mit 3—4 Tropfen Salpetersäure an.

10 cc des zu prüfenden Öles werden mit 5 cc obiger Silberlösung versetzt und 1/4 Stunde im Dunkeln auf dem Wasserbade erwärmt.

Reines Schweineschmalz bleibt ganz unverändert oder färbt sich erst nach 20 Minuten schwach rötlich, bei Gegenwart von Cottonöl tritt alsbald Dunkel- bis Schwarzfärbung ein.

Erhitztes und 13—16 Monate altes Baumwollsaatöl soll indes nach Wilson gegen Silbernitrat unempfindlich sein. Das Ausbleiben der Reaktion ist daher nicht immer ein Beweis für die Abwesenheit von Baumwollsaatöl im Schweineschmalz.

---

[21]) Rep. f. anal. Chem. 1887 S. 219.

Digitized by Google

Charakteristisch für Baumwollsamenöl ist auch die braune Farbe, die es bei der Elaïdinprobe und beim Schütteln mit dem gleichen Vol. Salpetersäure von 1,37 spez. Gew. annimmt.

Ferner giebt Baumwollsamenöl beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure eine purpurrote Farbe.

e) Schweineschmalz. Zur Gewinnung des Schweineschmalzes werden ausschließlich die im Innern des Körpers angesetzten Fettpartieen verwendet.

Dieses Fett ist von salbenartiger Konsistenz, frisch rein weiß, wird jedoch an der Luft ziemlich rasch ranzig.

Über spez. Gewicht, Schmelzpunkt, Verseifungszahl 2c., 2c. vergl. vorstehende Tabelle S. 412—413.

Um dem Schweineschmalz eine größere Aufnahmefähigkeit für Wasser zu geben, wird demselben etwas Alaun oder Kalk zugesetzt. Bei Gegenwart von 2—5 % Alaun oder 1 % Kalk kann dasselbe 12—15 % Wasser aufnehmen.

Ein Gehalt an Rindstalg wird im Schweineschmalz durch mikroskopische Beobachtung des aus Äther auskrystallisierten Fettes erkannt.

Schweineschmalz krystallisiert aus einer ätherischen Lösung in rhomboidischen Blättchen mit schief abgeschliffenen, winkeligen Ecken, während Talg länglich ovale oder wie ein f gekrümmte Krystalle bildet.

Auch ist der Schmelzpunkt des auskrystallisierten Fettes von Rindstalg bzw. der Schmelzpunkt der Fettsäuren höher wie beim Schweineschmalz.

Eine Vermischung mit Baumwollsamenöl, welches letztere häufig im amerikanischen Schweineschmalz beobachtet wurde, wird durch die Bechi-Hehner'sche Silberprobe (siehe S. 418) erkannt.

J. Muter u. L. de Koningh benutzen das verschiedene Verhalten der Ölsäuren im Schweineschmalz und Baumwollsamenöl gegen die Hübl'sche Jodlösung (S. 406), um eine Verfälschung des ersteren mit letzterem nachzuweisen. Alex. v. Asboth[22]) teilt über die Ausführung folgendes Verfahren mit:

3 g Substanz, mit 50 cc Alkohol vermischt, werden mit einem Stückchen Kaliumhydroxyd verseift. Die Lösung wird mit 1—2 Tropfen Phenolphtalein-Lösung versetzt, schwach mit Essigsäure angesäuert und dann so viel alkoholisches Kali zugegeben, bis die Mischung gerade rot erscheint. Nun giebt man zu 200 cc Wasser 30 cc 10 procentige Bleizuckerlösung, kocht und schüttelt die neutralisierte Seifenlösung während fortwährenden Rührens hinein.

Nachdem die Flüssigkeit abgekühlt ist, wird die klare Lösung vom Niederschlage abgezogen und letzterer mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen.

Die Bleiseife giebt man in ein Fläschchen mit gutschließendem Glasstöpsel, mengt 80 cc zweimal destillierten Äthers dazu und wäscht den Rest des Niederschlages aus dem Becherglase mit so viel Äther nach, daß das Volumen der Flüssigkeit ungefähr 120 cc beträgt.

Das geschlossene Fläschchen läßt man 12 Stunden stehen, was zur Lösung des ölsauren Bleies genügt. Jetzt filtriert man in eine Ölbürette und wäscht mit Äther

---

[22]) Chem. Ztg. 1890. Nr. 7 S. 93.

Digitized by Google

so lange aus, bis das Filtrat kein Blei mehr enthält, zu welchem Zwecke etwa 120 cc nötig sind. Nach dem Filtrieren versetzt man mit verdünnter Salzsäure (1 : 4) bis zu 250 cc und schüttelt den Apparat so lange, bis die Seife zersetzt ist, was man an der vollständigen Klärung der ätherischen Lösung erkennt. Nachdem die beiden Schichten sich vollkommen getrennt haben, läßt man die untere wässerige Schicht ab, giebt Wasser bis zur Marke zu, schüttelt und wiederholt dies so lange, bis die abgelassene wässerige Flüssigkeit nicht mehr sauer ist. Sodann giebt man so viel Wasser in die Bürette, bis der untere Meniscus des Äthers 0 erreicht, und bringt die ätherische Lösung mit reinem Äther auf ein beliebiges Volumen, z. B. 200 cc, schüttelt noch einmal und läßt endlich stehen. Von der ätherischen Lösung giebt man 50 cc in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche, verdunstet den größten Teil des Äthers, setzt 50 cc Alkohol zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ Natronlauge. 1 cc $\frac{1}{10}$ Natronlauge = 0,0282 g Ölsäure.

Zur Bestimmung der Jodzahl giebt man so viel von der ätherischen Lösung in eine ca. 350 cc fassende Kochflasche, daß sie beiläufig 0,5 g Fettsäure enthält.

Die Kochflasche wird auf ein lauwarmes Wasserbad (50° C.) gestellt und so lange ein starker Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis der sämtliche Äther verdunstet ist. Zum übrig gebliebenen Teil giebt man 50 cc Hübl'sche Flüssigkeit und läßt ihn 12 Stunden im Dunkeln stehen. Dann mischt man 35 cc 10 procentiger Jodkaliumlösung dazu, verdünnt mit Wasser auf 250 cc, vermischt mit 15 cc Chloroform und titriert mit $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung. Gleichzeitig titriert man in derselben Weise 50 cc Hübl'sche Lösung. Die hierzu gebrauchten cc Natriumthiosulfat-Lösung zieht man von den zuvor gebrauchten cc ab und rechnet die Differenz auf das von der Fettsäure gebundene Jod, von welchem man die Jodzahl erhält, wenn man die Quantität des Jod auf 100 g Fettsäure umrechnet.

v. Asboth fand für Schweinefett im Durchschnitt 54,31 % Ölsäure und deren Jodzahl = 93,66 %, für Baumwollsaatöl 69,20 % Ölsäure und deren Jodzahl zu 136,69; er ist der Ansicht, daß, wenn die letztere mehr als 94 beträgt, eine Verfälschung des Schweinefettes mit Baumwollsamenöl anzunehmen ist.

Außerdem kann die Jodzahl des natürlichen Fettes (S. 406), ferner das spez. Gewicht (S. 398), der Brechungsindex (S. 401), die Temperaturerhöhung durch Schwefelsäure (S. 415) zur Nachweisung von Baumwollsamenöl im Schweineschmalz dienen.

f) Thran (Leberthran). Der beste Thran wird aus der Leber der Fische von Gadusarten (Gadus Callarius und G. morrhua) gewonnen. Es dienen aber noch eine Reihe anderer Fische zur Gewinnung geringwertiger Thrane, so von Robben, Walfisch, Dögling.

Der Thran ist von den Pflanzenölen durch eine verhältnismäßig hohe Jod- und Verseifungszahl ausgezeichnet. Er enthält nach E. Salkowsky[23]) ferner nur 0,24—0,69 % (in 2 Proben allerdings 6,50 und 6,53 %) freie Säure als Ölsäure berechnet; 5 g Thran erforderten nach Reichert-Meißl 0,10—0,20 cc $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, während Cocosnußöl 7,28 cc, Palmkernöl 3,48 cc $^1/_{10}$ Normalalkali, also wesentlich mehr erforderten.

Weitere charakteristische Eigenschaften des Thranes sind dessen Verhalten gegen Schwefelsäure; löst man einige Tropfen Leberthran in

[23]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887. Bd. 26, S. 557.

Digitized by Google

Charakteristisch für Baumwollsamenöl ist auch die braune Farbe, die es bei der Elaïdinprobe und beim Schütteln mit dem gleichen Vol. Salpetersäure von 1,37 spez. Gew. annimmt.

Ferner giebt Baumwollsamenöl beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure eine purpurrote Farbe.

e) Schweineschmalz. Zur Gewinnung des Schweineschmalzes werden ausschließlich die im Innern des Körpers angesetzten Fettpartieen verwendet.

Dieses Fett ist von salbenartiger Konsistenz, frisch rein weiß, wird jedoch an der Luft ziemlich rasch ranzig.

Über spez. Gewicht, Schmelzpunkt, Verseifungszahl 2c., 2c. vergl. vorstehende Tabelle S. 412—413.

Um dem Schweineschmalz eine größere Aufnahmefähigkeit für Wasser zu geben, wird demselben etwas Alaun oder Kalk zugesetzt. Bei Gegenwart von 2—5 % Alaun oder 1 % Kalk kann dasselbe 12—15 % Wasser aufnehmen.

Ein Gehalt an Rindstalg wird im Schweineschmalz durch mikroskopische Beobachtung des aus Äther auskrystallisierten Fettes erkannt.

Schweineschmalz krystallisiert aus einer ätherischen Lösung in rhomboidischen Blättchen mit schief abgeschliffenen, winkeligen Ecken, während Talg länglich ovale oder wie ein f gekrümmte Krystalle bildet.

Auch ist der Schmelzpunkt des auskrystallisierten Fettes von Rindstalg bzw. der Schmelzpunkt der Fettsäuren höher wie beim Schweineschmalz.

Eine Vermischung mit Baumwollsamenöl, welches letztere häufig im amerikanischen Schweineschmalz beobachtet wurde, wird durch die Bechi-Hehner'sche Silberprobe (siehe S. 418) erkannt.

J. Muter u. L. de Koningh benutzen das verschiedene Verhalten der Ölsäuren im Schweineschmalz und Baumwollsamenöl gegen die Hübl'sche Jodlösung (S. 406), um eine Verfälschung des ersteren mit letzterem nachzuweisen. Alex. v. Asboth[22]) teilt über die Ausführung folgendes Verfahren mit:

3 g Substanz, mit 50 cc Alkohol vermischt, werden mit einem Stückchen Kaliumhydroxyd verseift. Die Lösung wird mit 1—2 Tropfen Phenolphtalein-Lösung versetzt, schwach mit Essigsäure angesäuert und dann so viel alkoholisches Kali zugegeben, bis die Mischung gerade rot erscheint. Nun giebt man zu 200 cc Wasser 30 cc 10 procentige Bleizuckerlösung, kocht und schüttelt die neutralisierte Seifenlösung während fortwährenden Rührens hinein.

Nachdem die Flüssigkeit abgekühlt ist, wird die klare Lösung vom Niederschlage abgezogen und letzterer mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen.

Die Bleiseife giebt man in ein Fläschchen mit gutschließendem Glasstöpsel, mengt 80 cc zweimal destillierten Äthers dazu und wäscht den Rest des Niederschlages aus dem Becherglase mit so viel Äther nach, daß das Volumen der Flüssigkeit ungefähr 120 cc beträgt.

Das geschlossene Fläschchen läßt man 12 Stunden stehen, was zur Lösung des ölsauren Bleies genügt. Jetzt filtriert man in eine Ölbürette und wäscht mit Äther

---

[22]) Chem. Ztg. 1890. Nr. 7 S. 93.

Digitized by Google

so lange aus, bis das Filtrat kein Blei mehr enthält, zu welchem Zwecke etwa 120 cc nötig sind. Nach dem Filtrieren versetzt man mit verdünnter Salzsäure (1 : 4) bis zu 250 cc und schüttelt den Apparat so lange, bis die Seife zersetzt ist, was man an der vollständigen Klärung der ätherischen Lösung erkennt. Nachdem die beiden Schichten sich vollkommen getrennt haben, läßt man die untere wässerige Schicht ab, giebt Wasser bis zur Marke zu, schüttelt und wiederholt dies so lange, bis die abgelassene wässerige Flüssigkeit nicht mehr sauer ist. Sodann giebt man so viel Wasser in die Bürette, bis der untere Meniscus des Äthers 0 erreicht, und bringt die ätherische Lösung mit reinem Äther auf ein beliebiges Volumen, z. B. 200 cc, schüttelt noch einmal und läßt endlich stehen. Von der ätherischen Lösung giebt man 50 cc in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche, verdunstet den größten Teil des Äthers, setzt 50 cc Alkohol zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ Natronlauge. 1 cc $\frac{1}{10}$ Natronlauge = 0,0282 g Ölsäure.

Zur Bestimmung der Jodzahl giebt man so viel von der ätherischen Lösung in eine ca. 350 cc fassende Kochflasche, daß sie beiläufig 0,5 g Fettsäure enthält.

Die Kochflasche wird auf ein lauwarmes Wasserbad (50° C.) gestellt und so lange ein starker Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis der sämtliche Äther verdunstet ist. Zum übrig gebliebenen Teil giebt man 50 cc Hübl'sche Flüssigkeit und läßt ihn 12 Stunden im Dunkeln stehen. Dann mischt man 35 cc 10 procentiger Jodkaliumlösung dazu, verdünnt mit Wasser auf 250 cc, vermischt mit 15 cc Chloroform und titriert mit $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung. Gleichzeitig titriert man in derselben Weise 50 cc Hübl'sche Lösung. Die hierzu gebrauchten cc Natriumthiosulfat-Lösung zieht man von den zuvor gebrauchten cc ab und rechnet die Differenz auf das von der Fettsäure gebundene Jod, von welchem man die Jodzahl erhält, wenn man die Quantität des Jod auf 100 g Fettsäure umrechnet.

v. Asboth fand für Schweinefett im Durchschnitt 54,31 % Ölsäure und deren Jodzahl = 93,66 %, für Baumwollsaatöl 69,20 % Ölsäure und deren Jodzahl zu 136,69; er ist der Ansicht, daß, wenn die letztere mehr als 94 beträgt, eine Verfälschung des Schweinefettes mit Baumwollsamenöl anzunehmen ist.

Außerdem kann die Jodzahl des natürlichen Fettes (S. 406), ferner das spez. Gewicht (S. 398), der Brechungsindex (S. 401), die Temperaturerhöhung durch Schwefelsäure (S. 415) zur Nachweisung von Baumwollsamenöl im Schweineschmalz dienen.

f) Thran (Leberthran). Der beste Thran wird aus der Leber der Fische von Gadusarten (Gadus Callarius und G. morrhua) gewonnen. Es dienen aber noch eine Reihe anderer Fische zur Gewinnung geringwertiger Thrane, so von Robben, Walfisch, Dögling.

Der Thran ist von den Pflanzenölen durch eine verhältnismäßig hohe Jod- und Verseifungszahl ausgezeichnet. Er enthält nach E. Salkowsky[23]) ferner nur 0,24—0,69 % (in 2 Proben allerdings 6,50 und 6,53 %) freie Säure als Ölsäure berechnet; 5 g Thran erforderten nach Reichert-Meißl 0,10—0,20 cc $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, während Cocosnußöl 7,28 cc, Palmkernöl 3,48 cc $^1/_{10}$ Normalalkali, also wesentlich mehr erforderten.

Weitere charakteristische Eigenschaften des Thranes sind dessen Verhalten gegen Schwefelsäure; löst man einige Tropfen Leberthran in

[23]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887. Bd. 26, S. 557.

Digitized by Google

Chloroform, läßt Schwefelsäure zufließen und schüttelt durch, so färbt sich die Schwefelsäure zuerst violettblau, dann purpurfarben, braunrot und zuletzt tiefbraun. Man hat diese Reaktion der Gegenwart von Gallenfarbstoffen zugeschrieben. E. Salkowsky findet aber, daß an dieser Reaktion nicht Gallenfarbstoffe, sondern das Cholesterin, das Lipochrom und die Fettsäuren selbst beteiligt sind.

Nach E. Salkowsky (l. c.) kann das Vorkommen von Cholesterin in dem Leberthran gegenüber dem nahe stehenden Phytosterin Hesse's[24]) in den Pflanzenölen zur Unterscheidung und zum Nachweis von Verfälschungen des Leberthrans mit letzteren dienen. Das Cholesterin erstarrt aus einer gesättigten alkoholischen Lösung zu einem Brei von Krystallen (rhombische Tafeln), das Phytosterin bildet büschelförmig gruppierte Nadeln. Der Schmelzpunkt des ersteren liegt bei 146° C., der des Phytosterins bei 132—134° C.

Zur Gewinnung dieser Bestandteile verfährt E. Salkowsky wie folgt:

10 g Thran werden in einem Kolben mit 10 g Kalihydrat, ebensoviel Wasser und 10 cc Alkohol verseift, die Lösung auf 600—700 cc mit Wasser verdünnt und dann in einem großen Scheidetrichter mit 500 cc Äther durchgeschüttelt. Der Äther wird nach dem Absetzen — dasselbe kann durch Zusatz von etwas Alkohol befördert werden — von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, wenn nötig durch ein trockenes Filter filtriert, verdunstet, der Rückstand, welcher noch stets unverseifbares Fett enthält, nochmals mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und die wässerige Lösung wiederum mit wenig Äther geschüttelt. Nachdem die alkalische Lösung aus dem Scheidetrichter abgelassen ist, wird der Äther zur vollständigen Entfernung von aufgenommener Seife mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, der Ätherauszug schließlich verdunsten gelassen (event. destilliert), der Rückstand in heißem Alkohol gelöst, letzterer bis auf 1—2 cc verdunstet, die beim Erkalten sich bildende Krystallmasse auf eine poröse Thonplatte ausgebreitet und davon nach einigem Trocknen direkt der Schmelzpunkt bestimmt.

Bei reinem Leberthran fand Salkowsky den Schmelzpunkt der Krystallmasse zu 146° C. (dem Schmelzpunkt des Cholesterins), bei mit 20 % Rüböl, oder Leinöl oder Baumwollsaatöl verfälschtem Leberthran zu 139 bis 140° C. (also in der Mitte zwischen dem Schmelzpunkt des Cholesterins und Phytosterins liegend).

Das Phytosterin in Chloroform gelöst, giebt mit Schwefelsäure dieselbe Reaktion wie Cholesterin, nur ist bei letzterem die Lösung mehr kirschrot, bei ersterem mehr blaurot.

Nach E. Salkowsky sind Rüböl und Baumwollsaatöl verhältnismäßig reich an Phytosterin.

Rüböl giebt sich auch noch durch den Nachweis von Erucasäure (vergl. unter „Cruciferenöl" S. 417) zu erkennen.

Die einzelnen Thransorten unterscheiden sich ferner dadurch, daß z. B.

[24]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 192, S. 178.

Digitized by Google

Seifischthrane doppelt so viel feste Fettsäure (vergl. S. 408) als andere Thrane enthalten. Kremel[25]) giebt zur Unterscheidung derselben 10 bis 15 Tropfen der Probe auf ein Uhrglas und läßt 3—5 Tropfen Salpetersäure von 1,50 spez. Gew. von der Seite zufließen, wodurch folgende Erscheinungen auftreten:

Echter Dorschleberthran wird an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten rot, bei nachherigem Umrühren feurig rosenrot, welche Färbung jedoch nach kurzer Zeit in reines Citronengelb übergeht.

Seifischthran wird an der Einlaufstelle intensiv blau, die Farbe geht beim Umrühren in braun über, hält dann 2 bis 3 Stunden an, um endlich gelb zu werden.

Japanesischer Leberthran verhält sich wie Seifischthran, nur zeigen sich neben den blauen manchmal auch rote Streifen.

Robbenthran verändert sich anfangs nicht und wird erst nach längerer Zeit braun.

Die Reaktion mit Salpetersäure ist nach Kremel so charakteristisch, daß man die genannten Verfälschungen des Leberthranes bis auf 25 % herab erkennen kann.

IV. Bestimmung von im Fett löslichen Substanzen, welche durch Kalilauge nicht verseifbar sind.

Die hier in Betracht kommenden Substanzen, welche, sei es zur Fälschung oder um den Fetten besondere Eigenschaften zu geben, vornehmlich geringeren Sorten Fett beigemischt werden, sind: Paraffin, Mineralöle, Theeröle, Harzöle, Harz und Wachsarten.

1. Flüssige Substanzen.

a) Von den Mineralölen kommen die bei 250—300° C. siedenden Anteile des Rohpetroleums und der Schieferöle mit dem spez. Gew. 0,855 bis 0,930 zur Verwendung.

b) Als Theeröle werden die zwischen 240—350° C. übergehenden Anteile des Steinkohlentheeres als Zusatz zu Schmierölen benutzt. Das spez. Gew. derselben ist stets über 1,0.

c) Harzöle werden durch Destillation des Kolophoniums erhalten. Dieselben bestehen bis auf 1,3 %, welcher Anteil verseifbar ist, wie die Mineralöle und Theeröle aus Kohlenwasserstoffen des Paraffin, Cerefin und der aromatischen Reihe.

Das spez. Gewicht derselben beträgt 0,960—0,990.

2. Zum Nachweis der unverseifbaren Bestandteile

eines Fettes werden 10 g des zu untersuchenden Fettes in einer Schale mit 5 g Kalihydrat und 50 cc Alkohol verseift, der Alkohol abgedunstet und die Seifenmasse nach Zusatz von Sand vollständig eingetrocknet. Der

[25]) Pharm. Centralhalle Bd. 25, S. 337.

Digitized by Google

Chloroform, läßt Schwefelsäure zufließen und schüttelt durch, so färbt sich die Schwefelsäure zuerst violettblau, dann purpurfarben, braunrot und zuletzt tiefbraun. Man hat diese Reaktion der Gegenwart von Gallenfarbstoffen zugeschrieben. E. Salkowsky findet aber, daß an dieser Reaktion nicht Gallenfarbstoffe, sondern das Cholesterin, das Lipochrom und die Fettsäuren selbst beteiligt sind.

Nach E. Salkowsky (l. c.) kann das Vorkommen von Cholesterin in dem Leberthran gegenüber dem nahe stehenden Phytosterin Hesse's[24]) in den Pflanzenölen zur Unterscheidung und zum Nachweis von Verfälschungen des Leberthrans mit letzteren dienen. Das Cholesterin erstarrt aus einer gesättigten alkoholischen Lösung zu einem Brei von Krystallen (rhombische Tafeln), das Phytosterin bildet büschelförmig gruppierte Nadeln. Der Schmelzpunkt des ersteren liegt bei 146° C., der des Phytosterins bei 132—134° C.

Zur Gewinnung dieser Bestandteile verfährt E. Salkowsky wie folgt:

10 g Thran werden in einem Kolben mit 10 g Kalihydrat, ebensoviel Wasser und 10 cc Alkohol verseift, die Lösung auf 600—700 cc mit Wasser verdünnt und dann in einem großen Scheidetrichter mit 500 cc Äther durchgeschüttelt. Der Äther wird nach dem Absetzen — dasselbe kann durch Zusatz von etwas Alkohol befördert werden — von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, wenn nötig durch ein trockenes Filter filtriert, verdunstet, der Rückstand, welcher noch stets unverseifbares Fett enthält, nochmals mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und die wässerige Lösung wiederum mit wenig Äther geschüttelt. Nachdem die alkalische Lösung aus dem Scheidetrichter abgelassen ist, wird der Äther zur vollständigen Entfernung von aufgenommener Seife mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, der Ätherauszug schließlich verdunsten gelassen (event. destilliert), der Rückstand in heißem Alkohol gelöst, letzterer bis auf 1—2 cc verdunstet, die beim Erkalten sich bildende Krystallmasse auf eine poröse Thonplatte ausgebreitet und davon nach einigem Trocknen direkt der Schmelzpunkt bestimmt.

Bei reinem Leberthran fand Salkowsky den Schmelzpunkt der Krystallmasse zu 146° C. (dem Schmelzpunkt des Cholesterins), bei mit 20 % Rüböl, oder Leinöl oder Baumwollsaatöl verfälschtem Leberthran zu 139 bis 140° C. (also in der Mitte zwischen dem Schmelzpunkt des Cholesterins und Phytosterins liegend).

Das Phytosterin in Chloroform gelöst, giebt mit Schwefelsäure dieselbe Reaktion wie Cholesterin, nur ist bei letzterem die Lösung mehr kirschrot, bei ersterem mehr blaurot.

Nach E. Salkowsky sind Rüböl und Baumwollsaatöl verhältnismäßig reich an Phytosterin.

Rüböl giebt sich auch noch durch den Nachweis von Erucasäure (vergl. unter „Cruciferenöl" S. 417) zu erkennen.

Die einzelnen Thransorten unterscheiden sich ferner dadurch, daß z. B.

[24]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 192, S. 178.

Digitized by Google

Sejfischthrane doppelt so viel feste Fettsäure (vergl. S. 408) als andere Thrane enthalten. Kremel[25]) giebt zur Unterscheidung derselben 10 bis 15 Tropfen der Probe auf ein Uhrglas und läßt 3—5 Tropfen Salpetersäure von 1,50 spez. Gew. von der Seite zufließen, wodurch folgende Erscheinungen auftreten:

Echter Dorschleberthran wird an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten rot, bei nachherigem Umrühren feurig rosenrot, welche Färbung jedoch nach kurzer Zeit in reines Citronengelb übergeht.

Sejfischthran wird an der Einlaufstelle intensiv blau, die Farbe geht beim Umrühren in braun über, hält dann 2 bis 3 Stunden an, um endlich gelb zu werden.

Japanesischer Leberthran verhält sich wie Sejfischthran, nur zeigen sich neben den blauen manchmal auch rote Streifen.

Robbenthran verändert sich anfangs nicht und wird erst nach längerer Zeit braun.

Die Reaktion mit Salpetersäure ist nach Kremel so charakteristisch, daß man die genannten Verfälschungen des Leberthranes bis auf 25 % herab erkennen kann.

IV. Bestimmung von im Fett löslichen Substanzen, welche durch Kalilauge nicht verseifbar sind.

Die hier in Betracht kommenden Substanzen, welche, sei es zur Fälschung oder um den Fetten besondere Eigenschaften zu geben, vornehmlich geringeren Sorten Fett beigemischt werden, sind: Paraffin, Mineralöle, Theeröle, Harzöle, Harz und Wachsarten.

1. Flüssige Substanzen.

a) Von den Mineralölen kommen die bei 250—300° C. siedenden Anteile des Rohpetroleums und der Schieferöle mit dem spez. Gew. 0,855 bis 0,930 zur Verwendung.

b) Als Theeröle werden die zwischen 240—350° C. übergehenden Anteile des Steinkohlentheeres als Zusatz zu Schmierölen benutzt. Das spez. Gew. derselben ist stets über 1,0.

c) Harzöle werden durch Destillation des Kolophoniums erhalten. Dieselben bestehen bis auf 1,3 %, welcher Anteil verseifbar ist, wie die Mineralöle und Theeröle aus Kohlenwasserstoffen des Paraffin, Cerefin und der aromatischen Reihe.

Das spez. Gewicht derselben beträgt 0,960—0,990.

2. Zum Nachweis der unverseifbaren Bestandteile

eines Fettes werden 10 g des zu untersuchenden Fettes in einer Schale mit 5 g Kalihydrat und 50 cc Alkohol verseift, der Alkohol abgedunstet und die Seifenmasse nach Zusatz von Sand vollständig eingetrocknet. Der

[25]) Pharm. Centralhalle Bd. 25, S. 337.

Digitized by Google

Rückstand wird darauf in einer Kapsel von Fließpapier im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Petroläther (Äthyläther löst geringe Mengen Seife), welcher keine über 80° C. siedende Bestandteile enthält, extrahiert und der Petroläther aus dem Kölbchen abgedunstet.

Die Gewichtszunahme des Kölbchens bedeutet die Menge der unverseifbaren Bestandteile.

Nach Allen und Thomsen wird die nach obiger Vorschrift erhaltene Seifenmasse mit 80 cc Wasser in einem Scheidetrichter geschüttelt und 3 mal mit je 50 cc Äther ausgeschüttelt. Der durch Filtrieren vom Wasser befreite Äther wird in einem tarierten Kolben abdestilliert und letzterer wieder gewogen.

Ist der Inhalt des Kölbchens flüssig, so ist die Gegenwart von Mineralöl, Theeröl oder Harzöl zu vermuthen.

Ein fester Rückstand ist auf Paraffin, Ceresin, Cholesterin und die Fettalkohole (Cetylalkohol, Cerylalkohol, Myricylalkohol) zu prüfen.

3. Unterscheidung von Mineralöl, Theeröl und Harzöl.

Zur Prüfung der in Petroläther bzw. Äthyläther löslichen, also unverseifbaren Bestandteile hat man nachstehende Methoden in Betracht zu ziehen:

Harzöl giebt, der Elaïdinprobe unterworfen, eine schöne dunkelrote klare Flüssigkeit, während Mineralöle unverändert bleiben.

Wenn Theeröle ausgeschlossen sind, deren Gegenwart man, wie unten angegeben, erkennt, giebt die Jodzahl einen Anhaltspunkt zur Unterscheidung von Harzöl und Mineralöl, indem dieselbe bei Mineralölen die Zahl 14 nicht übersteigt, während dieselbe bei Harzölen zwischen 43—48 liegt.

Das beste Erkennungsmittel des Harzöles ist seine Eigenschaft, das polarisierte Licht stark nach rechts zu drehen, während Mineralöle den polarisierten Lichtstrahl nicht ablenken.

Zur Prüfung wird das zu untersuchende Öl, wenn nötig, mit Tierkohle entfärbt, mit einem optisch inaktiven Lösungsmittel, z. B. Petroläther zu gleichen Teilen verdünnt und im 200 mm-Rohr im Halbschattenapparat polarisiert.

Die verschiedensten untersuchten Harzöle zeigen im Halbschattenapparat mit Kreisgradteilung eine Drehung von 30—40° nach rechts.

Von den fetten Ölen zeigt nur das Ricinusöl eine wesentliche Ablenkung des polarisierten Lichtes, indem dasselbe gegen 10° nach rechts dreht.

Von den anderen Ölen seien erwähnt, mit Rechtsdrehung: Sesamöl 1,0°, Olivenöl 0,2°, Mohnöl 0,1°, Leberthran 0,5—0,7°; mit Linksdrehung: Erdnußöl 0,1°, Leinöl 0,2°, Mandelöl 0,2°, Rüböl 0,3°.

Da Mineralöle von Harzölen in ihren spez. Gewichten wesentliche Unterschiede zeigen, so giebt eine Bestimmung desselben schon einen Hinweis auf die Natur des betreffenden Öles. Man wende auch hier wie bei Fetten nur das Pyknometer an.

Die spez. Gewichte nachstehender Mineralöle, Harzöle und Thrane wurden an der Versuchsstation Münster gefunden:

Digitized by Google

Deutsches Mineralöl	0,8807
Schottisches Mineralöl	0,8661—0,872
Russisches Mineralöl	0,9031
Amerikanisches Mineralöl	0,9019—0,9104
Harzöle, 2 Sorten	0,9850 u. 0,9816
Robbenthran, 2 Sorten	0,9220 u. 0,9292
Walfischthran	0,9216
Gemisch von 60 Tl. Robbenthran mit 20 Tl. Harzöl	0,9478

Theeröle erkennt man durch ihr hohes spez. Gewicht daran, daß sie in Wasser getropft untersinken.

In Gemischen erkennt man Theeröle mit Hilfe der Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45, indem reines Mineralöl nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung erfährt, während theerölhaltiges sich stark erwärmt.

4. Unterscheidung der festen unverseifbaren Bestandteile.

Man kann die Natur der festen unverseifbaren Bestandteile leicht erkennen, wenn man die zu prüfende Substanz mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflußkühler kocht.

Es können 3 Fälle eintreten:

a) Die Substanz löst sich vollständig auf und bleibt auch nach dem Erkalten in Lösung: Fettalkohole.

b) Die Substanz löst sich beim Kochen vollständig auf, erstarrt aber beim Erkalten zu einem Krystallbrei: Cholesterin.

c) Die Substanz mischt sich nicht mit der heißen Essigsäure, sondern schwimmt als ölige Schicht auf derselben und erstarrt nach dem Erkalten zu einem festen Kuchen: Paraffin oder Ceresin.

5. Nachweis von Colophonium in Fett.

Die Eigenschaft des Colophoniums, aus einer Fettlösung durch verdünnten Alkohol gelöst zu werden, gestattet bereits einen qualitativen Nachweis. Man benutzt 75 %igen Alkohol, versetzt denselben nach dem Ausschütteln des Fettes mit einer doppelten Menge Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure.

War Harz vorhanden, so scheidet sich dieses zuerst milchig, später als Klümpchen an den Wandungen des Gefäßes ab.

Das Colophonium, welches zum größten Teil aus dem Anhydrid der Abietinsäure besteht, vereinigt sich mit Alkalien gekocht zu Resinaten (Harzseifen), aus denen durch verdünnte Säuren das Harz wieder abgeschieden werden kann.

Die Lösungen der Harzseifen werden durch Erdalkalien und Metallsalze gefällt. Auf der Löslichkeit des harzsauren Silbers in Äther beruht die quantitative Bestimmung des Colophoniums.

0,5—1,0 g des Harzfettsäuregemenges, welches aus einem zu prüfenden Fett durch Verseifen und Ausfällen mit Salzsäure erhalten wurde, werden mit 20 cc Alkohol in einem bedeckten Becherglase bis zur völligen Lösung erwärmt und unter Zusatz von Phenolphtaleïn-Lösung mit Lauge genau neutralisiert. Alsdann verdünnt man auf etwa 200 cc mit Wasser und setzt nun so viel Silbernitratlösung zu, bis alles ausgefällt ist. Der

Digitized by Google

Niederschlag wird vor Licht geschützt abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Soxhlet'schen Apparat mit Äther extrahiert.

Der ätherische Auszug wird mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, von welcher man ihn durch einen Scheidetrichter trennt. Den Äther, welcher nunmehr das Harz enthält, filtriert man vom Chlorsilber und verdunstet denselben aus einem vorher tarierten Kölbchen.

B. Schmiermittel.

Die Schmiermittel sind entweder von salbenartiger Konsistenz oder flüssig.

Erstere, welche hauptsächlich zum Schmieren von Wagenachsen Verwendung finden, sind meist Gemische von Theer, Destillationsrückständen der Petroleumraffinade, Harz und Harzöl mit 10—30 % Ätzkalk, auch wohl Thon, Wollschweißfett oder Rübölsatz von der Raffinierung des Rüböls mit Schwefelsäure.

Zum Schmieren von Maschinenteilen finden Verwendung:

Paraffinöl, Harzöl, Rüböl, Thran, Talg, Mineralöl, alkalische und Erdseifen, Ricinusöl 2c. entweder in unvermischtem Zustande oder auch in den verschiedenartigsten Gemischen, beispielsweise Rüböl und Paraffinöl als Vulkanöl, Rüböl mit Klauenfett und Harzöl als Eodöl.

Ein gutes Schmieröl soll

1. die Reibung möglichst vermindern,
2. an der Luft nicht verharzen,
3. keine chemische Wirkung auf die Metalle ausüben,
4. einen gewissen Grad von Viskosität besitzen, so daß es weder zwischen den reibenden Flächen herausgepreßt noch bei schneller Bewegung herausgeschleudert wird.

Die Untersuchung der Schmiermittel wird wie folgt ausgeführt:

a) Verseifung.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung wird eine Verseifung vorgenommen, um zu entscheiden, ob Gemische von Glyceriden mit Mineralfetten oder nur letztere vorliegen.

Die Untersuchung der Auszüge erfolgt dann weiter nach den bei Fetten und Mineralölen bzw. Harzölen angegebenen Methoden.

b) Mineralstoffe.

Anorganische Stoffe wie Kalk 2c. sind in der Asche nachzuweisen. Graphit bleibt bei der Behandlung mit Äther zurück.

c) Freie Säure.

Der Gegenwart von freien Säuren, besonders Mineralsäuren, ist ganz besondere Aufmerksamkeit zu schenken, da durch dieselben Metallteile leicht angegriffen werden.

Digitized by Google

Man prüft auf freie Säuren, indem man 5 g des Schmiermittels mit Alkohol-Äther mischt und unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_2$ Normalnatronlauge titriert.

Mineralsäuren werden mit Wasser ausgeschüttelt, alsdann titriert, bzw. ihre Natur auf bekannte Weise festgestellt.

d) Verharzung.

Die Verharzungsfähigkeit läßt sich aus der Bestimmung der Menge des aufgenommenen Sauerstoffs mit Bleipulver nach der Seite 416 beschriebenen Methode feststellen.

e) Viskosität.

Bei der Bestimmung des Viskositätsgrades hat man zu berücksichtigen, daß bei der Reibung an Maschinenteilen das Öl eine Erwärmung erleidet und infolge dessen an Viskosität abnimmt. Da die Viskosität bei höheren Temperaturen sehr verschieden abnimmt, ist bei Prüfung eines Schmierfettes neben der Viskosität bei gewöhnlicher Temperatur auch solche bei etwa 60° C. auszuführen.

Über die Bestimmung der Viskosität vergl. S. 404.

C. Bienenwachs.

Das Bienenwachs, ein Verdauungsprodukt der Bienen aus dem gesammelten Honig, wird von denselben an den Ringen des Hinterleibes in Form von dünnen Blättchen abgesondert und zum Bau der sechseckigen Zellen geformt, welche bestimmt sind, Brut und Honig aufzunehmen.

Behufs Herstellung einer Handelswaare werden die den Körben entnommenen Waben von dem Honig durch gelindes Erwärmen, Abpressen oder auch durch Centrifugieren entleert, die Wachsmassen durch Schmelzen in heißem Wasser von noch anhaftendem Honig und Unreinigkeiten befreit, schließlich die geschmolzene Masse in flache Gefäße ausgegossen und in Form von Kuchen (Wachsböden) in den Handel gebracht.

Als solches bildet es eine citronengelbe, oft helle, oft mit einem Stich ins Graue erscheinende Masse von honigartigem Geruch und balsamischem Geschmack.

Bei niederer Temperatur ist das Wachs spröde, sein Bruch feinkörnig; beim Kauen setzt es sich nicht an die Zähne; in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst es sich bei geringem Erwärmen und läßt sich leicht mit festen und flüssigen Fetten des Tier- und Pflanzenreiches zusammenmischen. Äther löst bei mittlerer Temperatur nur die Hälfte des Wachses auf, Benzol nur etwa 20 %. Mit dünnen Lösungen der kaustischen und kohlensauren Alkalien erhitzt, läßt es sich nicht verseifen, dagegen wird dasselbe durch alkoholische Kalilauge verseift, wobei Myricylalkohol frei wird.

Zum Kochen erhitzt, verdampft das Wachs teilweise, indem eine weißliche Substanz, die sog. Wachsbutter übergeht; bei stärkerem Erhitzen findet eine Zersetzung statt, ohne daß indes Akroleïn mit seinem zu Thränen reizenden Geruch auftritt.

Digitized by Google

Durch Bleichung an der Sonne oft unter Zusatz fremder Körper wie Weinstein, Alaun, Borax 2c. wird das weiße Wachs erhalten, welches sich dem gelben gegenüber verhält wie ranziges Fett zu frischem. Recht häufig, ja man kann sagen meist, sind dem weißen Wachs noch fremde Fettsorten, wie Talg, Paraffin und Erdwachs beigemengt, aber auch das gelbe Wachs ist als Rohwaare wie auch in der Kerzenfabrikation sehr häufig Verfälschungen unterworfen und zwar in rohester Weise durch Zusatz von beschwerenden Mineralsubstanzen, als auch durch Wasser, Talg, Stearinsäure, Japanwachs, Carnaubawachs, Harz, Paraffin und Ceresin.

Das Bienenwachs besteht aus einem Gemisch von 14 % Cerotinsäure und 86 % Myricin (Palmitinsäure-Myricyläther) neben geringen Mengen fremder Kohlenwasserstoffe.

1. Bestimmung des spez. Gewichtes.

Das spez. Gewicht wird wie bei den Fetten S. 398 bestimmt, oder in der Weise, daß durch Vermischen von Alkohol und Wasser eine Flüssigkeit hergestellt wird, in der ein Stückchen des zu prüfenden Wachses sich bei 15° C. in der Mitte derselben gerade schwebend erhält, ohne an die Oberfläche zu steigen noch zu Boden zu sinken. Es ist darauf zu achten, daß an dem eingetauchten Stückchen keine Luftbläschen haften bleiben.

Das spez. Gewicht des gelben und weißen Wachses liegt zwischen 0,965—0,975, jedoch scheinen auch manche Sorten bis 0,955 herabzusinken. Ein geringeres spez. Gewicht läßt das Vorhandensein von Talg vermuten.

2. Schmelzpunktbestimmung.

Der Schmelzpunkt des gelben Wachses liegt zwischen 63,5—64,5° C., des weißen Wachses zwischen 64,0—65° C.

Die Ermittelung desselben geschieht, wie bei festen Fetten S. 400 beschrieben ist, vermittelst eines an einem Thermometer befestigten Kapillarröhrchens.

3. Prüfung auf mineralische Substanzen und Stärke.

Etwa 0,5 g Wachs werden in 5 cc Chloroform unter geringem Erwärmen gelöst. Bei Gegenwart von fremden mineralischen Körpern oder Stärke verraten sich diese Körper durch eine starke Trübung oder durch einen Bodensatz, in dem das Vorhandensein von Erbsenmehl oder sonstigen stärkehaltigen Substanzen durch das Mikroskop leicht nachzuweisen sein würde.

Durch Veraschen einer anderen Probe Wachs erfährt man den Gehalt an mineralischen Bestandteilen, welche letztere auf Gyps, Schwerspat, Kreide, Bleiglätte 2c. zu prüfen sein würden.

Verfälschungen dieser Art sind jedoch selten, häufiger die mit anderen Fetten und Kohlenwasserstoffen.

4. Bestimmung der freien Säure und der Verseifungszahl.

Zum Nachweis der Reinheit bzw. eines Zusatzes fremder fettartiger Stoffe ist die Bestimmung der freien Säure und die Verseifungszahl des Palmitinsäure-Esters von größtem Wert, da die Menge des zur Neutrali-

Digitized by Google

sation der freien Säure verwendeten Kalihydrates sowie des zur vollständigen Verseifung verbrauchten Kalihydrates und ferner das Verhältnis dieser erhaltenen Zahlen zu einander bei einem reinen Wachs konstante Werte sind oder doch nur innerhalb ganz geringer Grenzen schwanken.

Nach v. Hübl werden von dem durch Umschmelzen gereinigten Wachs 3—4 g in einem Erlenmeyer-Kolben mit 20 cc Alkohol von 95 % im Wasserbade zum Sieden erhitzt, mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn-Lösung versetzt und siedend heiß unter tüchtigem Umschwenken mit alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge, die vorher gegen $^1/_2$ Normal-Salzsäure eingestellt sein muß, titriert. Da häufig während dieser Operation bereits ein Festwerden der Masse eintritt, hat man die schwachrot erscheinende Flüssigkeit nochmals zu erwärmen, und falls die Färbung verschwindet, noch so viel Kalilauge zuzusetzen, bis die rötliche Farbe in der Flüssigkeit bestehen bleibt.

Die auf diese Weise zur Sättigung der freien Säure für 1 g des angewendeten Wachses gebrauchten Milligramme KOH bezeichnet man als Säurezahl.

Hierauf fügt man noch 20 cc derselben Kalilauge hinzu, erwärmt behufs vollständiger Verseifung unter Ersatz des verdampften Alkohols noch $^3/_4$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbade und titriert siedend heiß unter tüchtigem Umschwenken und nötigenfalls unter wiederholtem Erwärmen den Überschuß des Alkalis durch $^1/_2$ Normal-Salzsäure zurück.

Die zur Verseifung der Esterverbindung von 1 g des angewendeten Wachses verbrauchten Milligramme KOH bezeichnet man als Ätherzahl.

In reinem, gelbem Bienenwachs wurde die Säurezahl zwischen 19—21, die Ätherzahl zwischen 73—76 liegend gefunden. Das Verhältnis dieser beiden Zahlen ist 1 : 3,6 bis 1 : 3,8, im Mittel 1 : 3,75.

Bei weißem Wachs steigt die Säurezahl auf 20—24, die Ätherzahl ist 74,5—76,5, im Durchschnitt jedoch auch wie bei gelbem Wachs 20 bzw. 75, so daß auch das Verhältnis wie 1 : 3,75 bestehen bleibt.

Bei allen Fetten, die zur Fälschung des Bienenwachses dienen, sind die nach jener Methode erhaltenen Resultate wesentlich andere, wie folgende Tabelle zeigt:

	Säurezahl	Aetherzahl	Verhältniszahl
Japanwachs	20	200	1 : 10
Carnaubawachs . . .	4	75	1 : 19
Talg	4	176	1 : 44
Stearinsäure	195	0	195 : 0
Harz	110	1,6	1 : 0,015
Paraffin, Ceresin . . .	0	0	0
Gelbes Bienenwachs . .	20	75	1 : 3,75
Weißes Bienenwachs . .	20—24	74,5—76,5	1 : 3,75

Ergiebt die Untersuchung eines Wachses jene Zahlen und sind auch spez. Gewicht und Schmelzpunkt nicht abweichend, so darf man die Probe als rein ansehen.

Liegt dagegen die Verseifungszahl unter 72, die Esterzahl unter 19,

Digitized by Google

und verhalten sich die gefundenen Zahlen dennoch wie 1 : 3,75, so ist ein indifferenter Körper (Paraffin oder Ceresin) zugesetzt.

Ist dagegen das Verhältnis größer als 1 : 3,8, also die Ätherzahl eine höhere, so ist Japanwachs, Carnaubawachs oder Talg zugesetzt.

Erhält man eine höhere Säurezahl als 24, so daß das Verhältnis kleiner wird als 1 : 3,6, so ist ein Zusatz von Harz oder Stearinsäure anzunehmen.

Hehner verfährt in ähnlicher Weise, jedoch unterscheidet sich seine Methode dadurch, daß derselbe statt des Äthylalkohols Methylalkohol verwendet und die Resultate nicht in mg KOH angiebt, sondern die in der Probe enthaltenen Gewichtsprocente Cerotinsäure und Myricin unter der Annahme berechnet, daß 1 cc Normallauge 0,41 g Cerotinsäure neutralisiert und 0,676 g Myricin verseift. Dabei wurden gefunden:

Cerotinsäure	12,17—15,91 %	im Durchschnitt 14,40 %
Myricin	85,95—96,02 %	„ „ 88,09 %

Hat man nach der Hübl'schen Methode die Anwesenheit eines fremden Körpers festgestellt, so kann man auf den mutmaßlichen Körper noch durch folgende Reaktionen prüfen.

Auf Harz prüft man, indem man 5 g Substanz mit 20 cc roher Salpetersäure (spez. Gew. 1,32—1,33) zum Sieden erhitzt und darauf mit einem gleichen Vol. Wasser verdünnt. Nach Zusatz von so viel Ammoniak, daß die Flüssigkeit darnach riecht, erscheint letztere bei Gegenwart von Harz infolge gebildeter Nitroprodukte mehr oder weniger rot bis rotbraun, während reines Wachs nur eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit liefern würde.

Stearinsäure, Pflanzenwachs und Talg werden auch in folgender Weise nachgewiesen:

Mit der 20fachen Menge einer kalt gesättigten Sodalösung gekocht, scheidet sich reines Wachs vollkommen wieder aus, so daß die unterstehende Flüssigkeit klar erscheint. Bei Gegenwart eines jener Fette dagegen wird infolge Bildung von Seife die Flüssigkeit je nach Menge des zugesetzten Fettes entweder milchig trübe erscheinen oder auch sogar gleichmäßig gelatinös erstarren.

Das Paraffin kann in der Weise nachgewiesen werden, daß 1—2 g Wachs mit 60—80 cc rauchender Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben so lange erwärmt werden, bis kein Schäumen der schwarzgefärbten Flüssigkeit mehr eintritt. Etwa vorhandenes Paraffin wird durch conc. Schwefelsäure nicht wesentlich angegriffen, während Wachs und Fett vollständig zerstört sind.

Nach dem Verdünnen der schwarzen Masse mit Wasser läßt sich nun vorhandenes Paraffin mit Petroläther ausschütteln und nach dem Abdestillieren des letzteren in einem tarierten Kölbchen wägen.

Digitized by Google

Rohrzucker und Erzeugnisse der Zuckerfabrikation.

1. Zuckerrübe.

Eine vollständige Untersuchung der Zuckerrübe (Bestimmung des Wassers, Proteïns 2c.) erfolgt wie bei Wurzelgewächsen überhaupt nach S. 251. Für technische Zwecke gelten folgende besondere Untersuchungsmethoden:

1. Untersuchung des Saftes.

Das bisher üblichste Verfahren der Untersuchung der Zuckerrüben für technische Zwecke besteht darin, daß man die von Wurzelfasern, Rübenköpfen und anhaftender Erde 2c. befreiten Rüben[1]) entweder zu feinem Brei zerreibt oder mit einer kleinen Schnitzelmaschine zu Schnitzeln zerschneidet, Brei oder Schnitzeln zwischen geeigneten dichten Preßtüchern in einer Presse gehörig auspreßt und den Saft zu folgenden Bestimmungen benutzt:

a) Spezifisches Gewicht.

Dieses kann mit dem Pyknometer oder noch bequemer mit der Westphal'schen Wage ermittelt werden (vgl. unter Milch S. 358). Unter Umständen wägt man die zur Polarisation abgemessenen 100 oder 50 cc des Saftes und erfährt auf diese Weise gleichzeitig das spez. Gewicht. Auch kann man hierfür gute Aräometer verwenden; für Zuckerlösung insbesondere hat Balling eigene Aräometer angefertigt, welche nicht das spez. Gewicht, sondern direkt die Zuckerprocente angeben, und daher „Saccharometer" genannt werden; hätte man z. B. eine reine Zuckerlösung von 1,07441 spez. Gewicht, so würde die Scala des Saccharometers an dem Punkt, bis zu welchem dasselbe in jene Lösung einsinkt, die Zahl 18,0 tragen, die Lösung also in 100 Gewichtsteilen = 18,0 Teile Zucker enthalten.

Später hat Brix die Saccharometer-Scala von Balling aufs neue berechnet und revidiert; indes haben sich nur geringe Differenzen herausgestellt, welche für die Praxis keine Bedeutung haben. Saccharometer-

[1]) Hat man eine größere Anzahl Rüben, so nimmt man entweder nur die Hälfte oder ein Viertel der der Länge nach geteilten Rübe.

Digitized by Google

Grade (oder Zucker-Procente) nach Balling und Brix sind daher im wesentlichen gleich, indes werden die nach dem spez. Gewichte abgelesenen Zucker-Procente bei Rübensäften allgemein als „Grade Brix" aufgeführt. Über die den einzelnen spez. Gewichten entsprechenden Grade Brix und Beaumé vgl. am Schluß Tabelle XI und XII.

Selbstverständlich bedeuten die für Zuckerrübensaft-Lösung gefundenen Grade Brix nicht reinen Zucker, sondern schließen auch die „Nichtzuckerstoffe" mit ein, sie geben daher einen mehr oder weniger reinen Ausdruck für „Gesamte feste Stoffe" des Saftes. Um die wirkliche Zuckermenge des Saftes zu finden, wird ein weiterer Teil des Saftes:

b) zur Bestimmung des Rohrzuckers durch Polarisation

verwendet.

100 cc des Rübensaftes werden in einem Kölbchen, in dessen Hals sich eine Marke für 100 cc und eine solche für 110 cc befindet, genau bis zur zweiten Marke — event. unter Anwendung von etwas Äther zur Beseitigung des Schaumes — mit 10 cc Bleiessig (die Bereitung siehe am Schluß unter Lösungen) versetzt, tüchtig durchgemischt und 10—15 Minuten ruhig hingestellt. Statt 100 cc Saft kann man auch 50 cc und 5 cc Bleiessig nehmen[2]).

Der geklärte Saft wird durch ein trocknes Faltenfilter filtriert und alsbald polarisiert; um die durch Zusatz von Bleiessig bewirkte Verdünnung auszugleichen, polarisiert man im 220 mm-Rohr, oder wenn man in einem 200 mm-Rohr polarisiert, erhöht man die Zahl um $^1/_{10}$.

In den Zuckerfabriken wird für gewöhnlich der Polarisationsapparat von Soleil-Ventzke-Scheibler angewendet, bei welchem 1 Grad Drehung im 200 mm-Rohr 0,26048 g Rohrzucker entspricht.

Hat man daher für einen Zuckersaft im 200 mm-Rohr 52,8° Drehung gefunden, so berechnet sich der Zuckergehalt in 100 Raumteilen Saft wie folgt:

$$52{,}8 + 5{,}28 = 58{,}08 \times 0{,}26048 = 15{,}13 \text{ Vol. \%}$$

Um hieraus den Zuckergehalt in Gewichtsprocenten des Saftes zu finden, muß man diese Zahl noch durch das spez. Gewicht des Saftes dividieren; ist das letztere zu 1,07397 (entsprechend 17,9° Brix) gefunden, so ist: $\frac{15{,}13}{1{,}07397} = 14{,}08$ Gewichtsprocente Zucker im Saft.

Für den Fabrikbetrieb hat man besondere Hülfstabellen berechnet, aus denen unter gleichzeitiger Hinzuziehung der bezüglichen spez. Gewichte der Zuckergehalt ohne weiteres in Gewichtsprocenten ersehen werden kann; die Schmitz'schen Tabellen tragen dabei der (allerdings geringen) Veränderlichkeit der spezifischen Drehung Rechnung.

Statt des Ventzke-Soleil-Scheibler'schen Polarisationsapparates kann man auch andere Apparate dieser Art verwenden, indes haben hier

[2]) Sollten die Rübensäfte auf diese Weise nicht klar werden, so mißt man mit der Pipette 100 oder 50 cc ab und versetzt diese in einem Kölbchen mit der doppelten Menge Bleiessig-Lösung; die gefundenen Grade müssen dann statt um $^1/_{10}$ um $^1/_5$ erhöht werden.

Digitized by Google

die Grade der Zuckerskala einen anderen Wert; so bedeutet 1 Grad Drehung im 200 mm-Rohr:

bei Soleil-Duboscq und Laurent mit Zuckerskala = 0,1635 g Zucker
" Wild " " = 0,1000 g "

Wendet man die Apparate von Mitscherlich, Wild oder Laurent (Halbschattenapparat) mit Kreisgradteilung an, so bedeutet 1 Grad im 200 mm-Rohr = 0,752 g Zucker.

Bei den Apparaten von Ventzke-Soleil-Scheibler und von Soleil-Duboscq wird einfaches weißes, helles Lampenlicht in 5—10 cm Entfernung vom Rohr angewendet; bei dem Wild'schen Polaristrobometer und den Halbschattenapparaten dagegen homogenes, gelbes Licht, welches durch Einbringen von Chlornatrium in die nichtleuchtende Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners erzeugt wird.

Als Durchschnittstemperatur der Lösungen gilt 17,5° C., d. h. die Zucker-Lösungen mit den Normalgewichten pro 100 cc drehen bei 17,5° C. der Lösung um 100° der Zuckerskala; weicht die Temperatur der letzteren erheblich hiervon ab, so ist event. eine entsprechende Korrektion anzubringen.

Anm. Da der durch Bleiessig entstehende Niederschlag einen nicht unbedeutenden Raum einnimmt, so wird die im Maßkölbchen bis zur Marke verdünnte Zuckerlösung ein etwas geringeres Volumen als 100 bzw. 50 cc besitzen; sie ist daher zu concentriert und fällt bei Zuckerrübensäften der abgelesene Zuckergehalt um etwa 0,15 bis 0,17%, bei Füllmassen, bei Zuckern 2ten und 3ten Produktes um 0,25%, bei Melassen um 0,63% zu hoch aus. Um diese Zahlen muß daher das Resultat der Analysen vermindert werden, um ganz richtige Zahlen zu erhalten.

Statt Bleiessig wird auch nach Scheibler's Vorgange wohl Thonerdehydrat[3]) als Klärmittel angewendet; dasselbe eignet sich aber mehr zur Beseitigung von Trübungen als zum Entfernen von Farbstoffen.

Wird eine zuckerhaltige Flüssigkeit durch Bleiessig allein nicht hell und klar, so wendet man auch wohl gleichzeitig Knochenkohle an; hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß letztere je nach ihrer Beschaffenheit eine verschiedene Menge Zucker absorbiert. Man muß daher in jedem Falle das Absorptionsvermögen der Knochenkohle gegen reine Rohrzuckerlösungen feststellen und darnach eine Korrektion anbringen; 3—6 g getrocknete Knochenkohle absorbieren z. B. aus Zuckerlösungen mit den Normalgewichten Zucker (siehe unten) zwischen 0,3—0,5% Zucker, und sind daher die Resultate um diese Zahlen zu erhöhen.

2. Untersuchung der Rübe selbst.

Statt ein gewisses Volumen der Zuckersäfte (oder Lösungen von Zucker) zu verwenden, kann man auch bestimmte Gewichtsmengen nehmen, um an den Zuckerskalen direkt den Procent-Gehalt an Zucker abzulesen.

Zu dem Zweck müssen aber für die einzelnen Apparate verschiedene Mengen (Normal-Gewichte) abgewogen werden, nämlich:

für Saccharimeter von	abzuwägende Substanz zur Herstellung von 100 cc Lösung	50 cc Lösung
Soleil-Ventzke-Scheibler	26,048 g	13,024 g
Soleil-Duboscq	16,350 "	8,175 "
Wild mit Zuckerskala	10,000 "	5,175 "
Mitscherlich, Wild u. Laurent mit Kreisgradteilung	15,000 "	7,500 "

[3]) Dasselbe wird durch Fällen von Aluminiumsulfat oder Alaun mit Ammoniak und Auswaschen des Niederschlages bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewonnen.

Digitized by Google

Polarisiert man diese Lösungen im 200 mm-Rohr, so bedeutet 1 Grad Drehung = 1 Procent Zucker; nur bei den letzten Apparaten mit Kreisgradteilung muß die Zahl mit 5 multipliziert werden, um den wirklichen Procentgehalt zu finden, denn hier drehen 15 g reiner Rohrzucker in 100 cc Lösung im 200 mm-Rohr nur 20°.

Statt obiger Mengen kann man bei gering zuckerhaltigen Säften oder Lösungen auch die doppelte oder 3fache Menge anwenden; man muß alsdann die abgelesenen Grade nur durch 2 bzw. 3 dividieren.

Polarisiert man die Lösungen im 100 mm-Rohr, so hat man die abgelesenen Grade zu verdoppeln ꝛc.

Das Abwägen der Substanz geschieht am besten in Schalen von Neusilber, weil wässerige Flüssigkeiten an diesem fast gar nicht adhärieren.

Man spült die abgewogene Substanz in die entsprechenden Maßkölbchen, versetzt mit der nötigen Menge Bleiessig oder Knochenkohle, füllt bis zur Marke auf, filtriert durch ein trocknes Filter und verfährt wie sonst.

Es mögen an dieser Stelle die Angaben einiger Polarisations-Instrumente vergleichend zusammengestellt werden:

1° Wild = 4,6043° Soleil,
1° Soleil = 0,2172° Wild, Laurent oder Mitscherlich,
1° Bentzke-Soleil = 0,3460° Wild, Laurent od. Mitscherlich,
1° Soleil = 0,6276° Bentzke-Soleil,
1° Bentzke-Soleil = 1,5932° Soleil.

3. Bestimmung der Nichtzuckerstoffe (Wasser) und des Reinheitsquotienten.

Unter „Reinheitsquotienten" versteht man die Zahl, welche angiebt, wie viel Procente Zucker in 100 Gewichtsteilen Trockensubstanz des Saftes enthalten sind. Ein Rübensaft ist daher um so besser, je größer dieser Quotient ist und umgekehrt.

Für gewöhnlich betrachtet man die Angabe der Brix'schen Spindel oder die nach dem spez. Gewicht abgelesenen Saccharometergrade als Angabe der Trockensubstanz des Saftes und berechnet, wenn wie oben für einen Zuckersaft 18,0° Brix und 14,08 % Zucker gefunden sind, den Reinheitsquotienten nach der Gleichung:

$$x : 100 = 14{,}08 : 18{,}0 \text{ oder } x = \frac{100 \times 14{,}08}{18{,}0} = 78{,}2\ \%.$$

Dieses ist aber nur der scheinbare Reinheitsquotient; um den wirklichen Reinheitsquotienten zu finden, muß man den Gehalt des Rübensaftes an Wasser bzw. an Trockensubstanz direkt ermitteln.

Man bringt zu dem Zweck in trockne flache Porzellanschälchen etwa 20 g abgesiebten geglühten Quarzsand und ein entsprechend kleines Glasstäbchen, wägt, giebt 10—20 cc Rübensaft hinzu, wägt wieder und stellt das Ganze nach innigem Vermischen des Saftes mit dem Sand in einen Trockenschrank; läßt sich der Zuckersaft nicht gleich mit dem Sand innig vermengen, so stellt man 15—30 Minuten in den Trockenschrank, bis der Saft flüssiger geworden ist, verreibt alsdann die Masse mit einander und trocknet bei 105—110° C. bis zur Constanz des Gewichtes.

Digitized by Google

Die Differenz zwischen der Summe Wasser + Zucker von 100 giebt die Menge Nichtzucker; also ist z. B. der Wassergehalt zu 82,42 % und Zuckergehalt zu 14,08 % gefunden, so ist:

Wasser	82,42 %
Zucker	14,08
Nichtzucker	3,50

oder wirklicher Reinheitsquotient $\frac{14{,}08 \times 100}{17{,}58} = 80{,}09$ %.

4. Direkte Bestimmung des Zuckers in der Zuckerrübe nach der Alkohol-Methode.

Früher nahm man in der Rübe 95 % bzw. 96 % Saft an und indem man den Gehalt des Saftes an Zucker mit 0,95 bzw. 0,96 multiplizierte, berechnete man den Zuckergehalt der Rübe selbst. Dieses ist aber durchaus ungenau, weil der zu 95—96 % des Rübengewichtes angenommene Saft zwischen 30—70 % und wechselnden Bruchteilen hiervon schwankt. Man hat daher in den letzten Jahren in der Extraktion des Rübenbreies mit Alkohol ein willkommenes Mittel gefunden, den Zuckergehalt der Rüben genau und einfach direkt zu bestimmen. Das älteste Verfahren dieser Art ist:

a) Das Scheibler'sche Extraktions-Verfahren.

Hiernach wägt man 30—40 g der mittelst einer Hackmaschine fein zerteilten Schnitzel auf einem Tarierblech ab und bringt sie verlustlos in einen Heberextraktionsapparat (siehe Fett-Bestimmung S. 222), dessen Boden bzw. dessen Heberrohr-Öffnung am Boden man mit einer Scheibe von dünnem, losem Filz bedeckt hat; in das zum Apparat gehörige Maßkölbchen, welches in dem verengten Teile des Halses die Marke 100 cc trägt und besonders für diese Zwecke angefertigt wird, giebt man 75 cc absoluten Alkohol, spült mit einem kleinen Teil hiervon die auf dem Tarierblech hängenden Rübenbreireste in das Extraktionsrohr, gießt noch so viel Alkohol nach, bis das Niveau der Flüssigkeit sich nahezu in gleicher Höhe mit der oberen Heberkrümmung befindet, darauf verbindet man das Maßkölbchen mit dem Extraktionsapparat und Kühler, erhitzt den Alkohol entweder mit kleiner Flamme oder besser im kochenden Wasserbade und extrahiert 1—2 Stunden, bis aller Zucker gelöst ist.

Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes am Apparat entfernt man das Kölbchen, setzt die nötige Menge Bleiessig zu, füllt bis zur Marke mit absolutem Alkohol auf, durchschüttelt, filtriert unter Bedecken des Trichters mit einem Uhrglase durch ein trocknes Filter und polarisiert wie üblich im 200 mm-Rohr. Die gefundenen Drehungsgrade multipliziert mit 0,26048 (bei Soleil-Ventzke-Scheibler) oder 0,1635 (bei Soleil-Duboscq) oder 0,752 (beim Halbschattenapparate mit Kreisgradteilung 2c.) geben die Menge Zucker in der angewendeten Menge Rübenbrei. Angenommen, es sind angewendet 40,50 g Rübenbrei, das alkoholische Filtrat polarisierte 19,2° im S.-V.-Sch., so sind darin $19{,}2 \times 0{,}26048 = 5{,}00$ % Zucker enthalten oder in 100 Rübe $\frac{5{,}00 \times 100}{40{,}50} = 12{,}34$ % Zucker.

Digitized by Google

b) Warme Alkohol-Digestion nach Tollens-Rapp-Degener.

Ein Vielfaches der Normalgewichte für die einzelnen Apparate nach S. 433, also z. B. $26{,}048 \times 2 = 52{,}096$ g oder 52,1 g (für den Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat) von dem mittelst der „Schnitzelmühle" zerkleinerten Rübenbreies wird in einen 200 cc-Kolben, dessen Marke möglichst tief unten liegt, verlustlos eingefüllt und mit Alkohol übergossen, bis der Kolben zu etwa $^4/_5$ gefüllt ist. Der Kolben wird mit einem gutpassenden Korkpfropfen verschlossen, welcher ein weites, als Rückflußkühler dienendes Glasrohr trägt, dann in einem Wasserbade 15—20 Minuten lang zum ruhigen Sieden des Alkohols erhitzt. Hiernach nimmt man den Kolben heraus, spült Kork und Rohr mit 90grädigem Alkohol ab und füllt, ohne abzukühlen, mit Alkohol bis etwa 1 cm hoch über die Marke. Durch abermaliges, nur etwa 2 Min. anhaltendes Einstellen des Kolbens in das heiße Wasserbad — bis Blasen im Alkohol aufzusteigen beginnen — läßt man den Inhalt sich mischen, nimmt ihn sodann heraus, läßt etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden an der Luft erkalten, bringt durch Einstellen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur, setzt 10—15 Tropfen Bleiessig zu, füllt das gesunkene Volumen mit Alkohol wieder bis zur Marke auf, mischt durch Umschütteln, filtriert und polarisiert im 200 mm-Rohr. Die Ablesung ergiebt (bei Anwendung der Normalgewichte) direkt den Procentgehalt der Rübe an Zucker. Hat man nicht das Normalgewicht abgewogen, was unter Umständen lästig ist, so berechnet man wie vorhin den Zuckergehalt nach der Formel $x = \frac{26{,}048 \times P}{g}$, worin P = Polarisationsgrade, g = angewendete Gewichtsmenge ist. Da das ungelöst bleibende Mark einen Raum von 1,2 cc im Durchschnitt einnimmt, so muß man die abgelesene Zahl um $\frac{198{,}4}{200}$ vermindern oder mit 0,994 multiplizieren, um den wahren Procentgehalt zu finden.

c) Kalte Alkohol-Digestion nach Stammer.

Da die vorstehenden beiden Verfahren verhältnismäßig viel Zeit und Aufmerksamkeit erfordern, so hat Stammer an deren Stelle die kalte Alkohol-Digestion gesetzt.

Hiernach wird das Normalgewicht des feinst zerriebenen oder geschliffenen Rübenbreies oder ein Vielfaches hiervon, also z. B. 26,048 g pro 100 cc oder 100 g Rübenbrei pro 386 cc für den Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler auf einer Neusilberkapsel abgewogen und unter einem feinen Strahle 92 grädigen Alkohols in den mit einem weithalsigen Neusilbertrichter versehenen und mit Glasstöpsel verschließbaren Maßkolben eingespült; man läßt unter wiederholtem, kräftigem Umschütteln einige Minuten stehen, giebt Bleiessig (2 cc bei Anwendung von 26,048 g Brei pro 100 cc oder 8 cc Bleiessig bei Anwendung von 100 g Brei pro 386 cc) zu, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf, schließt den Kolben, schüttelt einige Male kräftig um, filtriert unter Bedecken des Trichters alle Flüssigkeit in einen mit Glasstöpsel verschließbaren Cylinder ab, schüttelt

Digitized by Google

nochmals um und polarisiert in der vorher mit Alkohol und mit der betreffenden Lösung gut ausgespülten 200 mm-Röhre.

Man kann auch ohne Zusatz von Bleiessig erst das Volumen herstellen, indem man die Flüssigkeit durch ein Metallsieb schlägt, zu 100 cc derselben in einem verschließbaren Gefäß 1 cc Alkohol, welcher 6—10 Tropfen Bleiessig enthält, zusetzt, umschüttelt, in einen verschließbaren Cylinder filtriert, nochmals durchschüttelt und wie oben polarisiert. In diesem Falle muß der Ablesung 1 Hundertstel zugefügt werden.

Um in einzelnen, für die Samenzucht bestimmten Rüben den Zuckergehalt zu bestimmen, schleift man mittelst der Rübenmühle an einer bestimmten Stelle der zu untersuchenden Rübe eine geringe Menge (10—20 g) Brei heraus und verdünnt mit Alkohol im Verhältnis zu dem Normalgewicht für die einzelnen Apparate, also von 26,048 g : 100,6 (0,6 cc für Rübenmark mehr) bei dem Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler 2c.

5. Bestimmung des Zuckers durch Gewichtsanalyse.

Der Zuckergehalt der Zuckerrüben wird wohl nur ausnahmsweise durch Gewichtsanalyse bestimmt; falls dieses doch ausgeführt werden soll, kann man die unter Nr. 4a, b und c erhaltenen Alkohol-Extrakte dazu verwenden, welche man (entweder ganz oder aliquote Teile davon) durch Eindampfen von Alkohol befreit, mit viel Wasser wieder verdünnt und nach Zusatz einer entsprechenden Menge von $^1/_2$ Normalsalzsäure $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt.

Soll Rübensaft untersucht werden, so bringt man 70—80 g desselben in einen Literkolben, verdünnt mit 700 cc Wasser und invertiert mit 40 cc $^1/_2$ Normalsalzsäure wie vorhin; nach dem Erkalten wird mit 38—39 cc $^1/_2$ Normalnatronlauge abgestumpft, auf 1000 cc aufgefüllt und hiervon etwa 15—20 cc — die verwendete Menge Lösung darf nicht mehr als 0,245 g Invertzucker enthalten — zur Bestimmung des Zuckers nach S. 230 verwendet.

1 Teil Invertzucker ist = 0,95 Teile Rohrzucker.

6. Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker.

Da reiner Invertzucker, für sich allein mit überschüssiger Fehling'scher Lösung erhitzt, bedeutend weniger Kupferoxyd reduziert, als wenn er mit Rohrzucker gemengt auf die alkalische Kupferlösung einwirkt, so sind, wenn der Invertzucker gewichtsanalytisch bestimmt wird[4]), für letztere Gemenge je nach dem Gehalt an Invertzucker besondere Korrektionen für die dem reduzierten Kupfer entsprechenden Zahlen von Invertzucker anzubringen. A. Herzfeld verfährt z. B. für Rübenzucker, welcher weniger als 1 % Invertzucker enthält, wie folgt:

25 g der Probe werden mit Bleiessig zu 100 cc gelöst; 60 cc des Filtrats zur Entfernung des Bleies mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natrium versetzt und zu 75 cc aufgefüllt; hiervon werden 50 cc (= 10 g Substanz) mit 50 cc Fehling'scher Lösung erhitzt, das Kochen 2 Minuten lang unterhalten und das ausgeschiedene Kupferoxydul als Kupfer gewogen.

[4]) Wenn man dagegen einen Überschuß von Kupferlösung vermeidet, also genau nach der Soxhlet'schen Titrier-Methode S. 227 verfährt, so wird nach E. Meißl's Versuchen durch den Rohrzucker keine Fehling'sche Lösung verbraucht.

Digitized by Google

Folgende Tabelle giebt die dem gefundenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker direkt in Procenten.

Milligramm Kupfer	Procent Invertzucker
50	0,050
100	0,300
150	0,562
200	0,847
250	1,127

E. Meißl hat nach seiner Methode S. 230 in derselben Weise solche Korrektionswerte für Gemische von 90—99 % Rohrzucker und 10—1 % Invertzucker aufgestellt und z. B. folgende Beziehungen gefunden:

Reine Invertzucker-lösungen		1 % Invertzucker 99 % Rohrzucker		5 % Invertzucker 95 % Rohrzucker		10 % Invertzucker 90 % Rohrzucker	
Kupfer mg	Invert-zucker mg	Kupfer mg	Invert-zucker mg	Kupfer mg	Invert-zucker mg	Kupfer mg	Invert-zucker mg
96	50	131,5	50	103,2	50	98,0	50
142,9	75	182,0	75	153,6	75	146,0	75
188,9	100	230,0	100	203,3	100	192,7	100
233,2	125	227,5	125	249,0	125	238,2	125
276,8	150	323,6	150	293,4	150	284,0	150
318,9	175	370,8	175	337,0	175	327,8	175
360,3	200	417,3	200	379,3	200	371,1	200
400,1	225	—	—	420,1	225	409,2	225
428,2	245	—	—	439,7	245	436,1	245

E. Wein hat für die jedem einzelnen Gewicht Kupfer entsprechende Menge Invertzucker größere Tabellen berechnet, auf welche verwiesen sei.

(E. Wein, Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten. Stuttgart 1885.)

7. Bestimmung des Mark- bzw. Saftgehaltes.

a) Durch Auswaschen des Rübenbreies.

Ca. 20 g des möglichst feinen und von gröberen Stücken gänzlich freien Breies werden auf einem Tarierblech von Neusilber abgewogen, in ein Becherglas gebracht, mit ca. 400 cc Wasser übergossen und damit unter Umrühren 20—25 Minuten in Berührung gelassen. Darauf saugt man die überstehende Flüssigkeit mittelst der Wasserstrahlpumpe ab, indem man in das Becherglas ein trichterförmig ausgezogenes Glasrohr taucht, dessen trichterförmiger Ansatz (von 1,5 cm Weite) mit einem enganschließenden Pfropfen von feinem Filz (Klavierfilz) versehen ist. Sobald der Rückstand im Becherglase hinreichend trocken erscheint, gießt man neues Wasser auf den Rückstand und wiederholt diese Operation so oft, als noch lösliche Stoffe an das Wasser abgegeben werden.

Schließlich bringt man den Rückstand auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, spült die an dem Filzfilter hängenden Reste vollständig aufs Filter, wäscht noch einige Zeit mit heißem Wasser aus, zuletzt 2—3 mal mit Alkohol, trocknet den Filterrückstand anfangs bei mäßiger Temperatur, später vollständig bei 100—110° C., wägt und verascht.

Digitized by Google

Die Asche (abzüglich der Filterasche) wird von dem Gesamttrockenrückstand abgezogen und der Rest als aschefreies Mark in Rechnung gebracht.

Angenommen, es sind 20,0 g Rübenbrei angewendet, welche 0,889 g Trockenrückstand mit 0,012 g Asche ergeben haben, so beträgt der Markgehalt 0,877 g oder 4,38 %; es sind dann 100—4,38 = 95,62 % Saft in der Rübe.

b) Durch Berechnung.

Man kann auch den Trockensubstanzgehalt der Rübe und den des Saftes bestimmen, und so den Saftgehalt der Rübe nach der Gleichung Saftgehalt $x = \frac{100\,(100-a)}{100-b}$ berechnen, worin a = Trockensubstanz der ganzen Rübe, b = Trockengehalt des Saftes ist.

Diese Methode ist aber umständlicher und weniger genau, weil sich der zuckerreiche Rübensaft nur sehr schwierig austrocknen läßt.

II. Dünnsaft, Dicksaft, Syrupe, Melassen, Füllmassen, Rohzucker, Absüßwasser und Abfalllauge[5]).

1. Bestimmung des Zuckers.

Der Dünnsaft pflegt genau wie vorstehend der Rübensaft untersucht zu werden. Bei Dicksaft, Syrupen, Melassen, Füllmassen und Rohzucker wird entweder das Normalgewicht (vergl. S. 433) abgewogen, oder sie werden stärker verdünnt und der Gehalt wie üblich berechnet.

Angenommen es seien 12,121 g Füllmasse in 50 cc Wasser gelöst und das Filtrat polarisiere im 200 mm-Rohr im Ventzke-Soleil-Scheiblerschen Apparat 75,6°, so entsprechen diese = 75,6 × 0,13024 = 9,846 Zucker oder in Procenten: 12,121 : 9,846 = 100 : x (x = 81,2 %). Bei Verdünnung auf 100 cc statt auf 50 cc wäre statt mit 0,13024 mit 0,26048 zu multiplizieren, dann aber auch nur die halbe Drehung gefunden worden.

Sind weiter z. B. 25,5 g Melasse mit heißem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit Bleiessig geklärt, auf 250 cc aufgefüllt, und habe das Filtrat in dem genannten Apparat 18,1° polarisiert, so enthält die Lösung pro 50 cc = 18,1 × 0,13024 = 2,3573 g Zucker, oder da 50 cc der Lösung = $\frac{25,5}{5}$ = 5,1 g Melasse entsprechen, so enthält dieselbe in Procenten:

$$5,1 : 2,3573 = 100 : x \quad (x = 46,2\ \%\ \text{Zucker}).$$

Wenn man, wie sonst, auf 100 cc zurückführt, so sind die Drehungsgrade mit 0,26048 zu multiplizieren; 100 cc der Lösung enthalten aber $25,5 \times \frac{2}{5} = 10,2$ g Melasse, so daß bei Berechnung auf Procente dasselbe Resultat herauskommt.

---

[5]) Vergl. R. Frühling u. J. Schulz: Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien etc. Braunschweig bei Vieweg u. Sohn.

Digitized by Google

Die Abſüßwäſſer (von den Filtern, Diffuſeuren, Osmoſe-Apparaten ꝛc.) müſſen bei dem geringen Zuckergehalt für Zwecke der Polariſation erſt unter Zuſatz von einigen Tropfen Natriumcarbonatlöſung oder Kalkmilch auf dem Waſſerbade concentriert werden. Angenommen, es ſeien 500 cc des Abſüßwaſſers auf 50 cc eingedampft, in ein 100 cc-Kölbchen geſpült, mit einigen Tropfen Bleieſſig geklärt, auf 100 cc aufgefüllt und das Filtrat habe im Soleil-Bentzke-Scheibler 2,6° polariſiert, ſo enthalten die 100 cc = 2,6 × 0,26048 = 0,68 g Zucker, alſo das Abſüßwaſſer in Procenten:

$$500 : 0{,}68 = 100 : x \quad (= 0{,}14\,\% \text{ Zucker}).$$

Die Abfalllauge von der Reinigung des Kalkſaccharates wird in folgender Weiſe auf Zucker unterſucht: 50 cc derſelben werden erſt mit Eſſigſäure neutraliſiert, der Überſchuß an letzterer tropfenweiſe mit einer Löſung von Natriumcarbonat verſetzt, bis ein bleibender Niederſchlag von Calciumcarbonat entſteht, darauf in ein 100 cc-Kölbchen geſpült, mit Bleieſſig geklärt und zur Marke aufgenommen. Angenommen, das Filtrat habe im Soleil-Bentzke-Scheibler 5,6° polariſiert und die gleichzeitige Beſtimmung des ſpez. Gewichtes der Lauge habe 1,0426 ergeben, ſo iſt: 5,6 × 0,26048 = 1,4587 g in 100 cc halbverdünnter Lauge; alſo in der urſprünglichen Lauge 1,4559 × 2 = 2,9174 Vol.-Proc. Zucker

$$\text{oder } \frac{2{,}9174}{1{,}0426} = 2{,}80 \text{ Gew.-Proc.}$$

Bei Benutzung der anderen Polariſationsapparate werden die dieſen Drehungsgraden entſprechenden Werte (S. 433) bei der Berechnung zu Grunde gelegt.

2. Beſtimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker ꝛc.

Die Drehungsgrade entſprechen aber bei den Zwiſchenprodukten, beſonders bei den Nachprodukten aus der Melaſſeverarbeitung nicht immer wirklichem Rohrzucker; denn dieſelben enthalten vielfach nicht unerhebliche Mengen Verbindungen von anderem und wie bei Invertzucker von entgegengeſetztem Drehungsvermögen. Wenngleich in der Praxis der Zuckerfabrikation der Gehalt einfach nach den Drehungsgraden bemeſſen wird, ſo mag hier doch erwähnt werden, wie bei einem Gehalt an Invertzucker und ſonſtigen invertierbaren Stoffen der wahre Rohrzuckergehalt durch Polariſation gefunden werden kann.

Man polariſiert nämlich vor und nach der Inverſion bei einer beſtimmten Temperatur (T) und ſetzt die durch die Inverſion bewirkte Drehungsverminderung (S) in die Clerget'ſche Formel; nämlich:

$$\text{R (geſuchter Rohrzuckergehalt)} = \frac{100 \times S}{144 - (0{,}5 \times T)}.$$

Es wird das Normalgewicht des Zuckerproduktes abgewogen, alſo 13,024 g in 50 cc für den Soleil-Bentzke-Scheibler-Apparat und dieſe Löſung nach der Klärung wie üblich polariſiert.

Dieſelbe Menge Subſtanz übergießt man in einem 100 cc-Kölbchen mit 50 cc Waſſer, fügt 5,0 cc conc. reine Salzſäure hinzu, erwärmt 15—30 Minuten in einem Waſſerbade von 67—70° C., kühlt etwas ab, überſättigt

Digitized by Google

schwach mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, säuert mit Essigsäure wieder an, kühlt vollständig auf die Anfangstemperatur ab, füllt, ohne mit Bleiessig zu klären, mit Wasser bis zur Marke auf, mischt, filtriert und polarisiert.

Angenommen, ein Nachprodukt habe im Soleil-Ventzke-Scheibler-Apparat vor der Inversion $+93{,}4^0$ polarisiert, nach der Inversion $-15{,}0^0$, so ist letztere Drehung wegen der Verdünnung von 50 cc auf 100 cc mit 2 zu multiplizieren, also beträgt die ganze Drehungsverminderung $93{,}4 + 15 \times 2 = 123{,}4^0$; ist die Temperatur der Lösung 17^0 C. gewesen, so ist nach obiger Formel der wahre Rohrzuckergehalt:

$$R = \frac{100 \times 123{,}4}{144 - (17 \times 0{,}5)} = \frac{12340}{135{,}5} = 91{,}1\ \%.$$

Bei geringen Mengen Invertzucker in den Fabrikationsprodukten bestimmt man den Invertzucker gewichtsanalytisch nach S. 437 und polarisiert die Säfte wie sonst, aber ohne mit Bleiessig zu klären. Da 1 Teil Invertzucker (bei $17{,}5^0$ C.) die optische Wirkung von 0,34 Teilen Rohrzucker aufhebt, so hat man den gefundenen Gehalt an Invertzucker nur mit 0,34 zu multiplizieren und diese Zahl zu dem Drehungswert zu addieren, um den wahren Gehalt an Rohrzucker zu finden.

Angenommen, ein Nachprodukt habe $88{,}7^0$ Drehung ergeben, der Invertzucker sei zu 0,59 % gefunden; demnach wären durch die linksdrehende Wirkung des letzteren $0{,}59 \times 0{,}34 = 0{,}20$ % Rohrzucker verdeckt, also der wirkliche Gehalt an Rohrzucker $= 88{,}7 + 0{,}2 = 88{,}9$ %.

3. Bestimmung der Raffinose.

In ähnlicher Weise wie der Invertzucker wird auch nach R. Creydt[6]) die Raffinose ($C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$), welche sich bei der Entzuckerung von Melasse durch Strontian bildet, durch Polarisation vor und nach der Inversion bestimmt.

A. Herzfeld[7]) hat diesem Verfahren folgende genaue Form gegeben:

Das halbe Normalgewicht (nämlich 13,024 g für Soleil-Ventzke-Scheibler) von raffinosehaltigen Zuckerprodukten wird im 100 cc-Kolben in 75 cc Wasser gelöst und mit 5 cc Salzsäure (von 38,8 % Gehalt an HCl) $7^1/_2$—10 Minuten auf 67—70^0 C. erwärmt. Nach dem Abkühlen, Auffüllen zur Marke und Klären mit durch Salzsäure ausgewaschener Knochen- oder Blutkohle wird die Beobachtung bei 20^0 C. ausgeführt. Zur Berechnung des Resultats dienen folgende 2 Formeln:

$$Z\ (\text{Zucker}) = \frac{0{,}5188\ P - J}{0{,}845} \text{ und } R\ (\text{Raffinose}) = \frac{P - Z}{1{,}85},$$

in welchen P = direkte Polarisation,

J = Polarisation nach der Inversion für das ganze Normalgewicht mit Umkehrung des Vorzeichens bedeutet.

Diese Formeln, sowie Tabellen und Anweisungen zur Anwendung sind in den Ausführungsbestimmungen zum Zuckergesetz vom 9. Juli 1887 enthalten, auf welche hier verwiesen sei.

[6]) Zeitschr. d. deutschen Vereins f. Rübenzuckerindustrie. 1888. S. 972.
[7]) Ebendort 1889. Bd. 722 u. S. 742.

Digitized by Google

B. Tollens[8]) hält folgende Formel:

$$Z = \frac{0{,}5182\ P - J}{0{,}8448}$$

für richtiger.

Th. Breyer[9]) hat vorstehende Methode auch für andere Temperaturen als 20° C. eingerichtet.

Wenn in den auf Raffinose zu untersuchenden Produkten 2% Invertzucker und mehr vorhanden sind, liefert die Methode keine genauen Resultate mehr. Um auch in diesen Fällen die Untersuchung zu ermöglichen, bestimmt J. Wortmann[10]) zuerst den Invertzucker durch Fehling'sche Lösung, setzt die von diesem herrührende Linksdrehung in die Rechnungen ein und berechnet den Gehalt nach ausgedehnten Formeln, auf welche ich nur verweisen kann.

J. W. Gunning[11]) behandelt die raffinosehaltigen Zuckerprodukte zuerst mit Methylalkohol, worin die Raffinose löslich ist, und untersucht die raffinosereiche Lösung nach Entfernung des Methylalkohols vor und nach der Inversion.

4. Bestimmung des Wassers.

In ein flaches Porzellanschälchen bringt man 20—25 g ausgeglühten Quarzsand sowie ein kleines Glasstäbchen und wägt das Ganze; darauf giebt man die betreffenden Zuckerprodukte (bei Füllmassen und Melassen 4—5 g, bei Dicksäften 8—10 g, bei Dünnsäften 2c. entsprechend mehr) und wägt abermals; die Dünnsäfte lassen sich gleich mit dem Sand mittelst des Glasstäbchens vermischen, bei Melasse 2c. stellt man das Schälchen 15 bis 30 Minuten bzw. so lange in den auf 100° C. erwärmten Trockenschrank, bis sich die Masse verflüssigt hat und breiartig mit dem Sand vermischen läßt. Dann trocknet man im Trockenschrank 4—6 Stunden bei 105—110° C., wägt nach dem Erkalten, wiederholt das Trocknen $^1/_2$—1 Stunde, bis Constanz des Gewichtes eingetreten ist.

Für sehr genaue Bestimmungen empfiehlt sich bei derartigen Säften ein Austrocknen bei 100° C. im Vakuum.

5. Bestimmung der Asche.

Die Bestimmung der Asche in zuckerhaltigen Flüssigkeiten ist sehr langwierig; man muß dieselben erst eindunsten, dann verkohlen, die Kohle mit Wasser extrahieren und schließlich unter Zuhülfenahme von Sauerstoff verbrennen, vergl. S. 203.

Oder man verfährt zur Beschleunigung auch nach Scheibler's Vorschlage in der Weise, daß man die zuckerhaltige Flüssigkeit (etwa 3 g Trockensubstanz entsprechend) in eine flache Platinschale giebt, zur Trockne bringt, dann mit reiner conc. Schwefelsäure vollständig durchfeuchtet, nach einigen Minuten über einer möglichst großen Flamme erhitzt und schließlich im Gasmuffelofen völlig weiß brennt.

---

[8]) Centrbl. f. Agrik.-Chem. 1890. S. 131.
[9]) Chem. Ztg. 1889. S. 559.
[10]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reiches. Bd. 39. S. 767.
[11]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889. S. 45.

Digitized by Google

Da der mit Schwefelsäure vermischte Zuckerrückstand aufbläht, und sogar beim Erhitzen die kohlige Masse über die Schalewandung übersteigt, so empfiehlt sich, die Schale mit dem äußerst sauberen Dreifuß auf Glanzpapier zu stellen, um die übergestiegenen Kohleteilchen wieder in die Schale zurückfüllen zu können.

Von der erhaltenen Asche werden 10 % abgezogen. Zur Bestimmung der einzelnen Aschebestandteile verfährt man nach S. 204.

6. Bestimmung der Farbe.

Zur Bestimmung der Farbe der verschiedenen zuckerhaltigen Fabrikationsprodukte und auch zur Bestimmung der Entfärbungskraft der Knochenkohle dient allgemein das Stammer'sche Farbenmaß, welches nach Stammer's Beschreibung (Fig. 136 S. 444) besteht:

1. Aus der weiten Saftröhre I, unten durch eine Glasscheibe geschlossen, oben offen und seitlich mit einer Erweiterung zum Ein- und Ausgießen der Flüssigkeiten. Die Saftröhre ist an dem Stativ mittelst zweier Schrauben befestigt und kann erforderlichenfalls (behufs Reinigung ꝛc.) leicht abgenommen werden.

2. Aus der Maßröhre III, unten mit einer Glasscheibe verschlossen und innerhalb der Saftröhre I beweglich.

3. Aus der Farbenglasröhre II, mit III fest verbunden, unten offen, oben mit dem Farbenglas bedeckt; sie ist mit ihrem unteren Ende mittelst zweier Ringe mit Schrauben fest, aber leicht lösbar mit der Gleitplatte verbunden, welche, gemeinschaftlich mit anderen Führungen, die senkrechte Verschiebung der verbundenen Röhren II und III sichern. Der Grad dieser Verschiebung wird an der Rückseite des Stativs mittelst Indikator an einer Millimeterskala abgelesen, deren Bruchteile noch geschätzt werden können.

Das Farbenglas besteht aus zwei verbundenen Glasscheiben; die so hervorgebrachte Färbung ist als Normalfarbe mit 100 bezeichnet. Außerdem sind dem Instrumente zwei einfache Farbengläser beigegeben, die an Stelle des Normalglases benutzt werden können; man erhält so die halbe, anderthalbfache oder doppelte Normalfarbe zur Benutzung bei sehr hellen oder sehr dunkelen Flüssigkeiten. Außerdem befindet sich an dem Instrumente ein matter, weißer Spiegel, der das gleichmäßig zerstreute Licht in passendem Winkel von unten in' die Röhren wirft, und über den Röhren eine Augenkapsel V. Letztere enthält eine optische Vorrichtung, infolge deren die beiden gleich oder ungleich gefärbten Sehfelder als unmittelbar aneinanderstehende Halbkreise (wie beim Polarisationsinstrumente) erscheinen; die Einstellung wird dadurch wesentlich erleichtert und genauer gemacht. Bei der einfacheren Form des Instrumentes ist nur eine Kapsel ohne optischen Apparat vorhanden; die zuvergleichenden Farben stellen sich dann als zwei neben einander liegende Kreise dar.

Man stellt das Instrument so gegen das Licht und giebt dem Spiegel eine solche Neigung, daß beim Hineinsehen durch die Augenkapsel und nach Entfernung des Farbenglases die Sehfelder beider Röhren hell erscheinen. Nun legt man das Farbenglas mit seiner Fassung auf die Röhre II und füllt die Flüssigkeit, deren Farbe gemessen werden soll, und die vollkommen klar (also bei wahrnehmbarer Trübung durch doppeltes Filtrierpapier filtriert) sein muß, in die Saftröhre I, welche ebenso wie die Maßröhre III mit ihrer Glasscheibe und Schraubenkapsel vollkommen dicht verschlossen wird. (Die Verschlußschraube bestreicht man zweckmäßig mit etwas Talg.) Nun verschiebt man die verbundenen Maß- und Farbenröhren II und III so weit, bis die Farbe der zwischen den beiden Deckgläschen der beiden Röhren I und II befindlichen Flüssigkeitsschicht derjenigen des Farbengläschens entspricht, indem beide von oben bei dem Lichte betrachtet werden, welches von dem Spiegel aufwärts

Digitized by Google

durch die Röhre reflektiert wird. Der Nullpunkt der Skala entspricht der unmittelbaren Berührung der Deckgläschen der Saft- und der Maßröhre; eine solche kann aber infolge des Vorhandenseins einer Verschlußkapsel bei III nicht stattfinden; aus diesem Grunde läßt sich das Maßrohr nicht gänzlich bis zum Nullpunkt der Skala herabschieben. Auch ist bei Verschluß der Röhren ein etwa einzulegender Gummi-

Fig. 136. Stammer's Farbenmaß.

ring nur zwischen Glas und Kapsel, nicht zwischen Glas und Rohr einzulegen, oder so dünn zu nehmen, daß seine Dicke vernachlässigt werden kann.

Der Stand der Maßröhre oder die Höhe der Flüssigkeitsschicht wird dann an der Skala der Rückseite des Instrumentes abgelesen. Man thut wohl, einigemal einzustellen und aus den Beobachtungen das Mittel zu nehmen.

Digitized by Google

Da die Farbe der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältnis zu der Dicke der Schicht steht, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Farbe hervorzubringen, und diese letztere hier durch 100 ausgedrückt wird, so erhält man die Farbe der Flüssigkeit, indem man die abgelesene Millimeterzahl in 100 dividiert. Um diese Rechnung entbehrlich zu machen, hat Stammer nachstehende Tabelle berechnet, welche die den Ablesungen entsprechenden Farbenzahlen direkt angiebt:

mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe
1	100,00	15	6,67	29	3,54	43	2,33	57	1,75	71	1,41	85	1,18	98	1,02
2	50,00	16	6,25	30	3,33	44	2,27	58	1,72	72	1,39	86	1,16	99	1,01
3	33,33	17	5,88	31	3,23	45	2,22	59	1,69	73	1,37	87	1,15	100	1,00
4	25,00	18	5,55	32	3,13	46	2,17	60	1,67	74	1,35	88	1,14	110	0,90
5	20,00	19	5,26	33	3,03	47	2,13	61	1,64	75	1,33	89	1,12	120	0,83
6	16,67	20	5,00	34	2,94	48	2,08	62	1,61	76	1,32	90	1,11	130	0,77
7	14,29	21	4,76	35	2,86	49	2,04	63	1,59	77	1,30	91	1,10	140	0,71
8	12,50	22	4,55	36	2,78	50	2,00	64	1,56	78	1,28	92	1,09	150	0,67
9	11,11	23	4,35	37	2,70	51	1,96	65	1,54	79	1,27	93	1,08	160	0,63
10	10,00	24	4,17	38	2,63	52	1,92	66	1,52	80	1,25	94	1,06	170	0,59
11	9,09	25	4,00	39	2,56	53	1,89	67	1,49	81	1,24	95	1,05	180	0,56
12	8,33	26	3,85	40	2,50	54	1,85	68	1,47	82	1,22	96	1,04	190	0,53
13	7,69	27	3,70	41	2,44	55	1,82	69	1,45	83	1,20	97	1,03	200	0,50
14	7,14	28	3,67	42	2,38	56	1,79	70	1,43	84	1,19				

Die Reinigung des Instrumentes ist leicht zu bewerkstelligen. Sollen mehrere Beobachtungen nach einander ausgeführt werden, so genügt nach dem Ausgießen der untersuchten Lösung das Ausspülen der Röhre mit der neu zu beobachtenden Flüssigkeit. Im anderen Falle löst man die Schraube der Ringe, welche die Farbenröhre mit der Schiebevorrichtung verbinden, nimmt die Röhren II und III heraus und reinigt die Saft- und Maßröhre in gewöhnlicher Weise.

Zur Ausführung der Untersuchung löst man von einem Zucker (bzw. von einem zuckerhaltigen Saft), dessen Gehalt an reinem Zucker durch Polarisation bestimmt ist, etwa 20 g oder mehr zu 100 cc Flüssigkeit und ermittelt auf die beschriebene Weise deren Farbe; die berechnete oder in der Tabelle gefundene Zahl bezieht man auf 100 Gewichtsteile reinen Zuckers. Angenommen, 20 g Rohzucker von 90,5 %, zu 100 cc aufgelöst, haben 16,0 mm Höhe bedurft, um Farbengleichheit im Apparat zu bewirken, so ist die Farbe $= \frac{100}{16,0} = 6,25$.

Da die angewendeten 20 g Rohzucker nach der Gleichung:

$$100 : 90,5 = 20,0 : x \quad (= 18,1 \text{ g})$$

18,1 g reinen Zucker enthalten, so beträgt die Farbenzahl auf 100 Gewichtsteile reinen Zucker bezogen:

$$18,1 : 6,25 = 100 : x$$

$$x = 34,5,$$

welche Zahl die Farbe des untersuchten Rohzuckers für 100 Teile darin enthaltenen reinen Zuckers ausdrückt.

Digitized by Google

7. Bestimmung der Reinheit bzw. des Rendements oder der Ausbeute.

Wenn man Wasser, Zucker und Asche in den zuckerhaltigen Fabrikationsprodukten addiert und die Summe von 100 abzieht, erhält man aus der Differenz die „organischen Nichtzuckerstoffe".

Die Reinheit oder der Quotient wird gefunden, indem man den Zuckergehalt auf 100 Teile wirkliche Trockensubstanz bezieht.

Unter Ausbeute, Rendement oder Raffinationswert (bei Rohzucker) versteht man die Zahl, welche angiebt, wie viel an krystallisiertem Zucker bei dem Raffinationsproceß aus einem Rohzucker zu gewinnen bzw. „auszubringen" ist.

Hierbei nimmt man an, daß durch 1 Gewichtsteil der in dem Rohzucker enthaltenen löslichen Salze (also exkl. Sand 2c.) 5 Gewichtsteile Rohrzucker am Krystallisieren verhindert und der Melasse zugeführt werden.

Man löst zur Bestimmung der löslichen Salze 20—30 g Rohzucker in Wasser, filtriert, bringt das Filtrat auf etwa 200 cc, verdampft die Hälfte desselben in einer flachen Platinschale zur Trockne und verascht wie unter 5, S. 442, beschrieben ist.

Angenommen, ein Rohzucker enthält 95 % Zucker und 1,26 % lösliche Salze, so verhindern letztere $1{,}26 \times 5 = 6{,}30$ % Zucker am Krystallisieren, also beträgt das „Rendement" des betreffenden Zuckers $95{,}0 - 6{,}30 = 88{,}7$.

Auch der Invertzucker gilt als melassebildend, d. h vermindert die Ausbeute; man pflegt daher im Ausfuhrhandel den gefundenen Gehalt an Invertzucker mit 2 zu multiplizieren, und von dem Polarisationsbetrage abzuziehen.

Dieses ist aber nicht genau; Stammer schlägt daher vor, Wasser und Zucker von 100 abzuziehen und den „Nichtzucker" (aus der Differenz) mit dem Melassenverhältnis zu multiplizieren, wie es die Analysen der Melassen in der betreffenden Fabrik ergeben haben. Ist z. B. das Melassenverhältnis der betreffenden Fabrik zu 1,6 gefunden und hat ein Rohzucker 2,0 % Wasser, 95,0 % Zucker und demgemäß 3,0 % Nichtzucker ergeben, so ist die theoretische Ausbeute $= 95 - (1{,}6 \times 3{,}0) = 90{,}2$ %. Vermehrt man das Melassenverhältnis um 1, also zu 2,6, so erhält man annähernd die wirkliche Ausbeute, nämlich $95 - (2{,}6 \times 3{,}0) = 87{,}2$ %.

C. Scheibler hat statt dieser mehr oder weniger willkürlichen Verfahren ein analytisches Verfahren vorgeschlagen, wonach die Ausbeutezahl mit Genauigkeit direkt gefunden werden soll. Ich verweise dieserhalb auf Frühling und Schulze's Anleitung 2c.

III. Melassekalk, Kalksaccharat, Strontiansaccharat.

Unter Melassekalk versteht man das ungereinigte Rohsaccharat, unter Kalksaccharat und Strontiansaccharat die gereinigten Produkte. Die Untersuchungweise derselben ist eine gleiche.

1. Bestimmung des spez. Gewichtes.

Wo eine Bestimmung des spez. Gewichtes notwendig ist, wird sie mit dem Pyknometer ausgeführt (S. 358).

Digitized by Google

2. Bestimmung des Zuckers.

10—20 g Zuckerkalkmilch bzw. Strontiansaccharat (oder auch das halbe Normalgewicht Zuckerkalk) werden unter Zerreiben mit etwas Wasser verdünnt, bis zur sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt, der geringe Überschuß an Säure durch einige Tropfen einer Natriumcarbonatlösung abgestumpft, bis eine bleibende Trübung entsteht. Man spült hierauf in ein 100 cc-Kölbchen, klärt mit Bleiessig, füllt bis zur Marke auf, filtriert und polarisiert. Falls das Filtrat noch gelblich gefärbt ist, fügt man Knochenkohle hinzu, für welche die festzustellende Korrektion anzubringen ist (vergl. S. 433).

Stammer setzt zu der Zuckerkalkmilch Rosolsäure als Indikator und neutralisiert ganz genau mit Essigsäure; die neutralen Lösungen sind für die Halbschattenapparate meistens direkt verwendbar; für die anderen Apparate wird Bleiessig in geringer Menge zugefügt.

3. Bestimmung des Kalkes.

2—10 g Saccharat werden unter Zerreiben mit heißem Wasser (etwa 150 cc) versetzt und unter Anwendung von Rosolsäure oder Phenolphtalein als Indikator mit Normalsalpetersäure oder Normalsalzsäure bis zur neutralen Reaktion titriert; 1 cc Normalsalpetersäure entspricht 0,028 g Kalk oder 0,05175 g Strontian.

Bei Strontiansaccharat pflegt man indes die Berechnung auf das krystallisierte Strontiumhydroxyd ($Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$) zu beziehen, von welchem 0,13275 = 1 cc Normalsäure entsprechen; man pflegt aus dem Grunde wohl 750 cc Normalsäure auf 1000 cc zu verdünnen, von welcher verdünnten Säure 1 cc = 0,09934 g oder rund 0,1 g krystallisiertes Strontiumhydroxyd entsprechen.

4. Bestimmung der Reinheit.

Unter Reinheit des Zucker- bzw. Strontiankalkes ist der Zuckergehalt auf 100 Teile der nach Abscheidung des Kalkes verbleibenden Trockensubstanz zu verstehen.

Zur Ermittelung der Reinheit muß zunächst der Kalk abgeschieden werden. Stammer[12]) empfiehlt für den Zweck Zusatz von verdünnter reiner Phosphorsäurelösung unter gewissen Vorsichtsmaßregeln bis zur neutralen Reaktion — erkennbar daran, daß die frühere gelbe Farbe in eine schmutzig graue übergeht —, Filtration der Flüssigkeit durch ein Faltenfilter, Polarisation und Wasserbestimmung im Filtrat.

Meistens aber wird der Kalk durch Einleiten von Kohlensäure in einen Kolben, in welchem sich Saccharat (etwa 200—300 g) befindet, und durch längeres Erhitzen der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit im Wasserbade abgeschieden; das Filtrat vom abgeschiedenen Calciumcarbonat (den saturierten Saft) untersucht man dann in der vorher S. 434 beschriebenen Weise auf Gehalt an Wasser, Zucker und Asche; die Differenz der Summe dieser von 100 wird als organischer Nichtzucker bezeichnet.

---

[12]) Fr. Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. Berlin 1888. S. 726.

Digitized by Google

Bei der Asche des Filtrats unterscheidet man zwischen Kalkasche und Alkaliasche. Nachdem man einen Teil des Filtrats eingetrocknet hat, verbrennt man bei dunkeler Rotglut, zieht die Kohle mit Wasser aus, verbrennt die Kohle nach dem Trocknen vollständig, extrahiert den Rückstand nochmals mit Wasser, trocknet denselben, glüht und bringt ihn als Kalkasche in Rechnung. Die beiden wässerigen Filtrate werden vereinigt, in einer Platinschale auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft, schwach geglüht und als „Alkalisalze" gewogen.

Die Zusammenstellung der für den saturierten Saft gefundenen Resultate ist etwa folgende:

	In 100 Teilen Saft: %	In 100 Teilen Trockensubstanz: %	Auf 100 Teile Zucker kommen %:
Wasser	73,20	—	—
Zucker	22,80	85,10 (Reinheitsquotient)	—
Alkaliasche	1,11	4,14	4,87
Kalkasche	0,52	1,94	2,28
Organ. Nichtzucker . . .	2,37	8,82	10,39

IV. Scheideschlamm, Preßschlamm.

Diese enthalten stets noch mehr oder weniger Zucker; sowohl frei in Lösung, wie auch in Verbindung mit Kalk.

Für den Fabrikbetrieb wird meistens von einer guten Mittelprobe das Normalgewicht (also 26,048 g für Soleil-Ventzke-Scheibler, S. 433) abgewogen, mit Wasser angerührt, in ein 100 cc-Kölbchen gespült, mit Bleiessig geklärt und nach Auffüllen bis zur Marke, Mischen und Filtrieren das Filtrat im 200 mm-Rohr polarisiert.

Oder man setzt so lange conc. Essigsäure zu dem mit Wasser angerührten Brei, bis das Schäumen unter Kohlensäureentwickelung beginnt und aller vorhandene Zuckerkalk zersetzt ist; man polarisiert das Filtrat wie vorhin, ohne das vorhandene kohlensaure Calcium vollständig zu zersetzen.

Oder man bestimmt in einer Portion Schlammes nach Scheibler das Wasser, in einer anderen Portion zersetzt man den Zuckerkalk durch trocknes Kohlensäuregas, indem man etwa 50 g Schlamm in einen geräumigen, etwa 1 l-Kolben füllt, dazu eine durch Wägung ermittelte bestimmte Wassermenge setzt, in den Kolben über die Flüssigkeit unter fortwährendem Umschütteln trockne Kohlensäure leitet, bis aller Zuckerkalk zerlegt ist. Man filtriert alsdann durch ein trocknes Filter, setzt zum Filtrat $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig (also zu 50 cc = 5 cc, zu 100 cc = 10 cc Bleiessig) und polarisiert. Enthält der Schlamm z. B. 45,0 % Wasser (also 50 g = 22,5 g Wasser) und sind 232,2 g Wasser zur Verdünnung zugesetzt, also im ganzen 254,7 g Wasser vorhanden; hat ferner die Polarisation 2,8° im Soleil-Ventzke-Scheibler, also unter Berücksichtigung des Bleiessigzusatzes 2,8 + 0,28 = 3,08° ergeben, so enthalten 100 cc der Lösung 3,08 × 0,26048 = 0,8022 g Zucker, also die 254,7 cc Flüssigkeit $= \frac{254{,}7 \times 0{,}8022}{100} = 2{,}04$ g Zucker, oder da 50 g Schlamm angewendet sind, 2,04 × 2 = 4,08 % Zucker in 100 g Schlamm.

Digitized by Google

V. Ausgelaugte Schnitzel, Preßlinge 2c.

Die ausgelaugten Schnitzel, Preßlinge 2c. können im allgemeinen wie die ursprünglichen Schnitzel bzw. Rübenbrei untersucht werden, nur werden bei den geringen Mengen vorhandenen Zuckers entsprechend größere Mengen für die Alkoholextraktion angewendet.

Stammer verfährt in folgender einfacher Weise: eine beliebige Menge des geschliffenen Breies wird mit wenig Bleiessig versetzt, gut gemischt, filtriert und das Filtrat, welches hinreichend klar ist, im 400 mm-Rohr polarisiert. Durch Multiplikation der Polarisationsgrade mit 0,13 (im Soleil-Ventzke-Scheibler) erhält man die Zuckerprocente des Schnitzelsaftes. Das geringe Volumen des zugesetzten Bleiessigs kann meistens vernachlässigt werden, nötigenfalls erhöht man die abgelesene Gradzahl um $^1/_{10}$ 2c.

Um die Zuckerprocente des Schnitzelsaftes auf die Schnitzel selbst zurückzuführen, multipliziert man die Procentzahl des Saftes mit 0,9, während die Verlustberechnung auf Rüben eine Berücksichtigung des Verhältnisses von ausgelaugten Schnitzeln zu Rüben und des Saft- und Wassergehaltes der Schnitzel verlangt. Beides kann in jeder Fabrik leicht festgestellt werden. Meistens ist der Gehalt des Schnitzelsaftes mit 0,75 zu multiplizieren, um den Verlust auf Rüben zu finden.

Bezüglich der Untersuchung der ausgelaugten Schnitzel auf Futterwert, vergl. S. 246.

VI. Schlempekohle und Abfalllauge (als Düngemittel 2c.).

a) Schlempekohle.

Die bei der Verarbeitung von Melasse verbleibende Schlempe liefert die sog. Schlempekohle, indem die Schlempe eingetrocknet und der krümliche Rückstand bis zur völligen Verkohlung erhitzt wird.

Die Schlempekohle zieht rasch Wasser an, worauf bei der Probenahme und Aufbewahrung Rücksicht zu nehmen ist. Dieselbe dient zur Darstellung von Kaliumsalzen; ihr Handelswert ist daher vorwiegend durch den Gehalt an Kali bzw. an kohlensaurem Kalium bedingt.

Da die Schlempekohle neben dem kohlensauren Kalium noch kohlensaures Natrium enthält, so kann man den Gehalt an ersterem nicht aus dem Gehalt an Kohlensäure berechnen, ebenso wenig aus dem Gehalt an Kali allein, weil dieses auch ferner an Chlor, Schwefelsäure 2c. gebunden ist. Es muß daher für die meisten Zwecke eine vollständige Analyse ausgeführt werden.

1. Wasser. 10 g werden bei 105°—110° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

2. Kohlensäure (vergl. unter Mergel S. 105).

3. Die in Wasser unlöslichen Stoffe. 20 g werden mit etwa 200 cc Wasser übergossen, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter in einen Liter-Kolben filtriert und

Digitized by Google

der kohlige, auf das Filter gebrachte Rückstand hinreichend mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Filterinhalt wird bei 105°—110° C. getrocknet und als unlöslicher Rückstand gewogen.

4. Untersuchung der wässerigen Lösung. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen auf 1000 cc aufgefüllt und dient zur Bestimmung:

a) des Chlors:
50 cc werden entweder genau mit chlorfreier Salpetersäure neutralisiert und mit $^1/_{10}$ Silberlösung titriert, oder mit Salpetersäure im Überschuß versetzt, dann kochend mit Silberlösung gefällt und das Chlorsilber gewogen.

b) Schwefelsäure:
200 cc des Filtrats werden nach dem Ansäuern mit Salzsäure in üblicher Weise mit Chlorbarium gefällt.

c) Phosphorsäure:
300 cc des Filtrats dienen nach Übersättigung mit Salpetersäure zur Fällung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon (vergl. S. 161).

d) Kali und Natron:
50 cc des Fitrats werden mit Salzsäure übersättigt, mit etwas Eisenchlorid und dann kochend mit Chlorbarium versetzt; das Filtrat dient zur Bestimmung von Kali und Natron[13]) nach S. 165.

Bei der Umrechnung auf Salze werden Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure als an Kalium gebunden angenommen und der Rest auf kohlensaures Kalium umgerechnet; z. B.:

Gehalt pro 100 Schlempekohle:		Daraus berechnet sich:	
Wasser	3,66	Wasser	3,66 %
Kohlensäure	18,44	Chlorkalium	19,48
Chlor	9,26	Kaliumsulfat	5,04
Schwefelsäure	2,31	Kaliumphosphat	0,35
Phosphorsäure	0,12	Kaliumcarbonat	38,49
Kali	41,53	Natriumcarbonat	14,95
Natron	8,74		
Unlöslicher Rückstand	17,93	Unlöslicher Rückstand	17,93

b) Abfalllauge.

Die Untersuchung der Abfalllauge auf Düngewert beschränkt sich meistens auf Bestimmung des Stickstoffs und Kalis.

1. Stickstoff.

25 cc der Lauge werden unter Zusatz von etwas gebranntem Gyps in Hoffmeister'schen Glasschälchen zur Trockne verdampft, samt Glasschälchen verrieben und unter Anwendung von 10 cc Phenolschwefelsäure und 10 cc conc. Schwefelsäure nach Kjeldahl verbrannt (S. 150).

---

[13]) Man kann auch von der Bestimmung der Gesamtalkalien bzw. des Natrons absehen und letzteres aus dem Rest ungebunden bleibender Kohlensäure berechnen.

Digitized by Google

2. Kali.

50 cc Lauge werden in einer Platinschale eingetrocknet, verascht, die Asche mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, in einen 250 cc-Kolben filtriert und in 50 cc des bis zur Marke aufgefüllten, durchgemischten Filtrats das Kali bestimmt, indem man das Filtrat erst kochend mit Chlorbarium versetzt und wie bei Kainit bzw. Kalisalzen nach S. 165 weiter behandelt.

VII. Hülfsstoffe.

a) Knochenkohle.

1. Bestimmung des Wassers.

15—20 g Knochenkohle werden in einem Trockenkölbchen mit gut schließendem, eingeschliffenem Glasstöpsel abgewogen, nach Öffnen des Stöpsels 3—4 Stunden im Trockenschranke bei 140—150° C. erwärmt und nach vorsichtigem Schließen und Erkalten gewogen. Man trocknet abermals $^1/_2$—1 Stunde, bis das Gewicht constant ist.

2. Bestimmung von Schwefelsäure und Schwefel.

Etwa 20 g Knochenkohle werden in einem Becherglase mit Wasser durchfeuchtet und unter Bedecken mit einem Uhrglase mit 100 cc reiner Salzsäure versetzt; nachdem die Kohlensäure-Entwickelung vorüber ist, wird 10—15 Minuten gekocht, der Gesamtinhalt in ein 250 cc-Kölbchen gespült, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt, gemischt, durch ein trocknes Filter filtriert und in einem aliquoten Teil des Filtrats (100 oder 200 cc) die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbarium bestimmt; das gefällte schwefelsaure Barium muß nach dem Filtrieren ein oder mehrere Male mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden.

Zur Bestimmung des Schwefels werden 20 g Knochenkohle mit Wasser durchfeuchtet, mit 50 cc rauchender (schwefelsäurefreier) Salpetersäure übergossen, $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erwärmt, darauf mit 50 cc Salzsäure versetzt, aufgekocht, in ein 250 cc-Kölbchen gespült und weiter wie vorhin verfahren.

Von der Gesamtmenge Schwefelsäure wird die zuerst gefundene, fertig gebildete abgezogen und aus dem Rest durch Multiplikation mit 0,4 der Gehalt an Schwefel berechnet.

Schwefelsäure wie Schwefel werden als an Calcium gebunden aufgeführt.

3. Bestimmung von Kohlenstoff, Sand und Thon.

10 g der fein geriebenen Knochenkohle werden in einer tiefen Porzellanschale unter Bedecken mit einem Uhrglase mit etwas Wasser und 50 cc Salzsäure versetzt, 10 Minuten gekocht, der Rückstand auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, darauf bis zur Constanz des Gewichtes bei 120° C. getrocknet und gewogen. Nach dem Wägen giebt man das Filter nebst Inhalt verlustlos in einen vorher gewogenen

Digitized by Google

der kohlige, auf das Filter gebrachte Rückstand hinreichend mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Filterinhalt wird bei 105°—110° C. getrocknet und als unlöslicher Rückstand gewogen.

4. Untersuchung der wässerigen Lösung. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen auf 1000 cc aufgefüllt und dient zur Bestimmung:

a) des Chlors:
50 cc werden entweder genau mit chlorfreier Salpetersäure neutralisiert und mit $^1/_{10}$ Silberlösung titriert, oder mit Salpetersäure im Überschuß versetzt, dann kochend mit Silberlösung gefällt und das Chlorsilber gewogen.

b) Schwefelsäure:
200 cc des Filtrats werden nach dem Ansäuern mit Salzsäure in üblicher Weise mit Chlorbarium gefällt.

c) Phosphorsäure:
300 cc des Filtrats dienen nach Übersättigung mit Salpetersäure zur Fällung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon (vergl. S. 161).

d) Kali und Natron:
50 cc des Filtrats werden mit Salzsäure übersättigt, mit etwas Eisenchlorid und dann kochend mit Chlorbarium versetzt; das Filtrat dient zur Bestimmung von Kali und Natron[13]) nach S. 165.

Bei der Umrechnung auf Salze werden Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure als an Kalium gebunden angenommen und der Rest auf kohlensaures Kalium umgerechnet; z. B.:

Gehalt pro 100 Schlempekohle:		Daraus berechnet sich:	
Wasser	3,66	Wasser	3,66 %
Kohlensäure	18,44	Chlorkalium	19,48
Chlor	9,26	Kaliumsulfat	5,04
Schwefelsäure	2,31	Kaliumphosphat	0,35
Phosphorsäure	0,12	Kaliumcarbonat	38,49
Kali	41,53	Natriumcarbonat	14,95
Natron	8,74		
Unlöslicher Rückstand	17,93	Unlöslicher Rückstand	17,93

b) Abfalllauge.

Die Untersuchung der Abfalllauge auf Düngewert beschränkt sich meistens auf Bestimmung des Stickstoffs und Kalis.

1. Stickstoff.

25 cc der Lauge werden unter Zusatz von etwas gebranntem Gyps in Hoffmeister'schen Glasschälchen zur Trockne verdampft, samt Glasschälchen verrieben und unter Anwendung von 10 cc Phenolschwefelsäure und 10 cc conc. Schwefelsäure nach Kjeldahl verbrannt (S. 150).

---

[13]) Man kann auch von der Bestimmung der Gesamtalkalien bzw. des Natrons absehen und letzteres aus dem Rest ungebunden bleibender Kohlensäure berechnen.

Digitized by Google

2. Kali.

50 cc Lauge werden in einer Platinschale eingetrocknet, verascht, die Asche mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, in einen 250 cc-Kolben filtriert und in 50 cc des bis zur Marke aufgefüllten, durchgemischten Filtrats das Kali bestimmt, indem man das Filtrat erst kochend mit Chlorbarium versetzt und wie bei Kainit bzw. Kalisalzen nach S. 165 weiter behandelt.

VII. Hülfsstoffe.

a) Knochenkohle.

1. Bestimmung des Wassers.

15—20 g Knochenkohle werden in einem Trockenkölbchen mit gut schließendem, eingeschliffenem Glasstöpsel abgewogen, nach Öffnen des Stöpsels 3—4 Stunden im Trockenschranke bei 140—150° C. erwärmt und nach vorsichtigem Schließen und Erkalten gewogen. Man trocknet abermals $^1/_2$—1 Stunde, bis das Gewicht constant ist.

2. Bestimmung von Schwefelsäure und Schwefel.

Etwa 20 g Knochenkohle werden in einem Becherglase mit Wasser durchfeuchtet und unter Bedecken mit einem Uhrglase mit 100 cc reiner Salzsäure versetzt; nachdem die Kohlensäure-Entwickelung vorüber ist, wird 10—15 Minuten gekocht, der Gesamtinhalt in ein 250 cc-Kölbchen gespült, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt, gemischt, durch ein trocknes Filter filtriert und in einem aliquoten Teil des Filtrats (100 oder 200 cc) die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbarium bestimmt; das gefällte schwefelsaure Barium muß nach dem Filtrieren ein oder mehrere Male mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden.

Zur Bestimmung des Schwefels werden 20 g Knochenkohle mit Wasser durchfeuchtet, mit 50 cc rauchender (schwefelsäurefreier) Salpetersäure übergossen, $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erwärmt, darauf mit 50 cc Salzsäure versetzt, aufgekocht, in ein 250 cc-Kölbchen gespült und weiter wie vorhin verfahren.

Von der Gesamtmenge Schwefelsäure wird die zuerst gefundene, fertig gebildete abgezogen und aus dem Rest durch Multiplikation mit 0,4 der Gehalt an Schwefel berechnet.

Schwefelsäure wie Schwefel werden als an Calcium gebunden aufgeführt.

3. Bestimmung von Kohlenstoff, Sand und Thon.

10 g der fein geriebenen Knochenkohle werden in einer tiefen Porzellanschale unter Bedecken mit einem Uhrglase mit etwas Wasser und 50 cc Salzsäure versetzt, 10 Minuten gekocht, der Rückstand auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, darauf bis zur Constanz des Gewichtes bei 120° C. getrocknet und gewogen. Nach dem Wägen giebt man das Filter nebst Inhalt verlustlos in einen vorher gewogenen

Digitized by Google

Platintiegel und erhitzt letzteren so lange, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Die Gewichtszunahme minus Filterasche giebt Thon + Sand und diese vom ersten Gesamtrückstande abgezogen die Menge Kohlenstoff.

Anm. Eine gut gebrannte oder wieder belebte Knochenkohle darf verdünnte Natron- oder Kalilauge beim Kochen nicht braun färben.

4. Bestimmung der Entfärbungskraft.

Die Entfärbungskraft der Knochenkohle wird im kleinen mit Hülfe des Stammer'schen Farbenmaßes (S. 443) wie folgt bestimmt:

Man stellt zunächst den Zuckergehalt der Durchschnittsmuster des unfiltrierten und des durch Knochenkohle filtrierten Saftes mittelst Polarisation fest, bestimmt die Farbe beider Säfte, auf 100 Teile Zucker bezogen, und findet in der Differenz dieser beiden Zahlen die durch die Kohle entfernte Farbenmenge. Es wird dieselbe in Procenten der ursprünglichen Farbe angegeben.

Man kann auch mit Umgehung der Zuckerbestimmung die erhaltenen Farbenzahlen direkt mit einander vergleichen, wenn man beide Säfte auf gleiches Saccharometergewicht bringt.

Beispiel: Die Polarisation eines unfiltrierten Dünnsaftes ergab 10,2% Zucker und die Bestimmung der Farbe, bei einer Ablesung von 15 Graden der Skala: $\frac{100}{15} = 6{,}7$. Auf 100 Teile Zucker berechnet, enthält mithin der Saft nach dem Ansatz:

$$10{,}2 : 100 = 6{,}7 : x \quad (= 65{,}7 \text{ Farbe}).$$

Der durch Knochenkohle filtrierte Dünnsaft ergab 10,4 % Zucker, abgelesene Grade am Farbenmaß = 45,0, mithin $\frac{100}{45{,}0} = 2{,}2$ und auf 100 Zucker bezogen:

$$10{,}4 : 100 = 2{,}2 : x \quad (= 21{,}2 \text{ Farbe}).$$

Die Differenz zwischen diesen beiden, die Stärke (Intensität) der Farben bezeichnenden Zahlen $65{,}7 - 21{,}2 = 44{,}5$ entspricht der durch die Knochenkohle weggenommenen (absorbierten) Farbenmenge; mithin sind:

$$65{,}7 : 44{,}5 = 100 : x \quad (= 67{,}7\%),$$

des im unfiltrierten Dünnsafte enthaltenen Farbstoffs vermittelst der Filtration durch die Knochenkohle entfernt.

Ausführung eines Versuches im Laboratorium:

Man löst zunächst eine beliebige Menge einer Melasse, etwa 200—250 g zu 1000 cc und bestimmt die Farbe der Lösung. Die zu prüfende Kohle wird, wenn thunlich, in frisch ausgeglühtem Zustande, anderenfalls bei 140° C. getrocknet, zu der Bestimmung verwendet; es muß dabei die Körnung derselben bei den verschiedenen Kohlen, deren Entfärbungskraft bestimmt und verglichen werden soll, eine möglichst gleiche sein.

Man übergießt in einer Porzellanschale 100 g der zu prüfenden Kohle mit 400 cc obiger Melasselösung und bestimmt durch Wägung das Gesamtgewicht der gefüllten Schale. Der Inhalt wird hierauf zum Sieden erhitzt und 5 Minuten lang im Kochen erhalten. Nach vollständigem Erkalten wird, um die Concentration der Lösung wieder auf die vorherige Stärke zu bringen, die Schale abermals auf die Wage gebracht und das beim Kochen verdampfte Wasser genau ersetzt. Nachdem der Inhalt gut gemischt und filtriert ist, bestimmt man die Farbe abermals. Die

Digitized by Google

Differenz beider Farbenzahlen entspricht der durch die Kohle bewirkten Entfärbung und wird auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet.

Beispiel: 200 g einer Melasse, auf 1 l verdünnt, gab eine Lösung von 24,2 Farbe. Nach der Behandlung der Lösung mit Knochenkohle in vorstehend beschriebener Weise wurde die Farbe zu 3,5 bestimmt. Die Entfärbung betrug mithin: 24,2—3,5 = 20,7 und auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet:

$$24{,}2 : 20{,}7 = 100 : x \quad (= 85{,}5\ \%).$$

5. Über die Bestimmung der Kohlensäure

vgl. unter Mergel S. 105, über die Bestimmung der Phosphorsäure unter Düngemittel S. 161.

6. Soll die in der Fabrikation verwendete Knochenkohle auf Zuckergehalt untersucht werden, so bestimmt man in einer Probe das Wasser, eine andere Probe (etwa 100 g) extrahiert man nach dem Zerstoßen mit Alkohol und polarisiert den Alkoholextrakt wie üblich (vergl. S 435).

b) Saturationsgas.

1. Bestimmung der Kohlensäure.

Um das im Saturationsprozeß verwendete Kohlensäuregas auf Gehalt an Kohlensäure zu untersuchen, setzt man an den an der Leitung zwischen der Pumpe und den Saturationsgefäßen angebrachten Probehahn einen Gummischlauch, verbindet diesen mit einer geeigneten Gas-Meßröhre, läßt das Gas einige Minuten durch dieselbe streichen, bis alle Luft verdrängt und die Röhre ganz mit dem Gase angefüllt ist, läßt die Kohlensäure durch Kalilauge absorbieren und berechnet aus dem ursprünglichen und zurückbleibenden Volumen die Reinheit des Gases.

Weil diese Untersuchung selten vorgenommen zu werden pflegt, kann hier von einer eingehenden Beschreibung abgesehen werden.

2. Prüfung auf schwefelige Säure.

Auf eine Beimengung der als schädlich angesehenen schwefeligen Säure prüft man in der Weise, daß man das Gas aus dem Probehahn durch eine mit Stärkekleister versetzte Lösung von Jod in Jodkalium oder durch eine verdünnte Lösung von chlorsaurem Kalium und Indigo strömen läßt. Bei Anwesenheit von schwefeliger Säure werden beide Lösungen allmählich entfärbt.

3. Prüfung auf Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff giebt sich schon am Geruch beim Ausströmen aus dem Probehahn zu erkennen; nötigenfalls prüft man durch einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen, den man von dem Gas umströmen läßt und der bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff gebräunt bzw. geschwärzt wird.

Bei Gegenwart von schwefeliger Säure kann kein Schwefelwasserstoff zugegen sein, weil diese Gase sich gegenseitig zersetzen.

Digitized by Google

Platintiegel und erhitzt letzteren so lange, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Die Gewichtszunahme minus Filterasche giebt Thon + Sand und diese vom ersten Gesamtrückstande abgezogen die Menge Kohlenstoff.

Anm. Eine gut gebrannte oder wieder belebte Knochenkohle darf verdünnte Natron- oder Kalilauge beim Kochen nicht braun färben.

4. Bestimmung der Entfärbungskraft.

Die Entfärbungskraft der Knochenkohle wird im kleinen mit Hülfe des Stammer'schen Farbenmaßes (S. 443) wie folgt bestimmt:

Man stellt zunächst den Zuckergehalt der Durchschnittsmuster des unfiltrierten und des durch Knochenkohle filtrierten Saftes mittelst Polarisation fest, bestimmt die Farbe beider Säfte, auf 100 Teile Zucker bezogen, und findet in der Differenz dieser beiden Zahlen die durch die Kohle entfernte Farbenmenge. Es wird dieselbe in Procenten der ursprünglichen Farbe angegeben.

Man kann auch mit Umgehung der Zuckerbestimmung die erhaltenen Farbenzahlen direkt mit einander vergleichen, wenn man beide Säfte auf gleiches Saccharometergewicht bringt.

Beispiel: Die Polarisation eines unfiltrierten Dünnsaftes ergab 10,2% Zucker und die Bestimmung der Farbe, bei einer Ablesung von 15 Graden der Skala: $\frac{100}{15} = 6{,}7$. Auf 100 Teile Zucker berechnet, enthält mithin der Saft nach dem Ansatz:

$$10{,}2 : 100 = 6{,}7 : x \quad (= 65{,}7 \text{ Farbe}).$$

Der durch Knochenkohle filtrierte Dünnsaft ergab 10,4 % Zucker, abgelesene Grade am Farbenmaß = 45,0, mithin $\frac{100}{45{,}0} = 2{,}2$ und auf 100 Zucker bezogen:

$$10{,}4 : 100 = 2{,}2 : x \quad (= 21{,}2 \text{ Farbe}).$$

Die Differenz zwischen diesen beiden, die Stärke (Intensität) der Farben bezeichnenden Zahlen $65{,}7 - 21{,}2 = 44{,}5$ entspricht der durch die Knochenkohle weggenommenen (absorbierten) Farbenmenge; mithin sind:

$$65{,}7 : 44{,}5 = 100 : x \quad (= 67{,}7\%),$$

des im unfiltrierten Dünnsafte enthaltenen Farbstoffs vermittelst der Filtration durch die Knochenkohle entfernt.

Ausführung eines Versuches im Laboratorium:

Man löst zunächst eine beliebige Menge einer Melasse, etwa 200—250 g zu 1000 cc und bestimmt die Farbe der Lösung. Die zu prüfende Kohle wird, wenn thunlich, in frisch ausgeglühtem Zustande, anderenfalls bei 140° C. getrocknet, zu der Bestimmung verwendet; es muß dabei die Körnung derselben bei den verschiedenen Kohlen, deren Entfärbungskraft bestimmt und verglichen werden soll, eine möglichst gleiche sein.

Man übergießt in einer Porzellanschale 100 g der zu prüfenden Kohle mit 400 cc obiger Melasselösung und bestimmt durch Wägung das Gesamtgewicht der gefüllten Schale. Der Inhalt wird hierauf zum Sieden erhitzt und 5 Minuten lang im Kochen erhalten. Nach vollständigem Erkalten wird, um die Concentration der Lösung wieder auf die vorherige Stärke zu bringen, die Schale abermals auf die Wage gebracht und das beim Kochen verdampfte Wasser genau ersetzt. Nachdem der Inhalt gut gemischt und filtriert ist, bestimmt man die Farbe abermals. Die

Digitized by Google

Differenz beider Farbenzahlen entspricht der durch die Kohle bewirkten Entfärbung und wird auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet.

Beispiel: 200 g einer Melasse, auf 1 l verdünnt, gab eine Lösung von 24,2 Farbe. Nach der Behandlung der Lösung mit Knochenkohle in vorstehend beschriebener Weise wurde die Farbe zu 3,5 bestimmt. Die Entfärbung betrug mithin: 24,2—3,5 = 20,7 und auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet:

$$24{,}2 : 20{,}7 = 100 : x \quad (= 85{,}5\ \%).$$

5. Über die Bestimmung der Kohlensäure

vgl. unter Mergel S. 105, über die Bestimmung der Phosphorsäure unter Düngemittel S. 161.

6. Soll die in der Fabrikation verwendete Knochenkohle auf Zuckergehalt untersucht werden, so bestimmt man in einer Probe das Wasser, eine andere Probe (etwa 100 g) extrahiert man nach dem Zerstoßen mit Alkohol und polarisiert den Alkoholextrakt wie üblich (vergl. S 435).

b) Saturationsgas.

1. Bestimmung der Kohlensäure.

Um das im Saturationsprozeß verwendete Kohlensäuregas auf Gehalt an Kohlensäure zu untersuchen, setzt man an den an der Leitung zwischen der Pumpe und den Saturationsgefäßen angebrachten Probehahn einen Gummischlauch, verbindet diesen mit einer geeigneten Gas-Meßröhre, läßt das Gas einige Minuten durch dieselbe streichen, bis alle Luft verdrängt und die Röhre ganz mit dem Gase angefüllt ist, läßt die Kohlensäure durch Kalilauge absorbieren und berechnet aus dem ursprünglichen und zurückbleibenden Volumen die Reinheit des Gases.

Weil diese Untersuchung selten vorgenommen zu werden pflegt, kann hier von einer eingehenden Beschreibung abgesehen werden.

2. Prüfung auf schwefelige Säure.

Auf eine Beimengung der als schädlich angesehenen schwefeligen Säure prüft man in der Weise, daß man das Gas aus dem Probehahn durch eine mit Stärkekleister versetzte Lösung von Jod in Jodkalium oder durch eine verdünnte Lösung von chlorsaurem Kalium und Indigo strömen läßt. Bei Anwesenheit von schwefeliger Säure werden beide Lösungen allmählich entfärbt.

3. Prüfung auf Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff giebt sich schon am Geruch beim Ausströmen aus dem Probehahn zu erkennen; nötigenfalls prüft man durch einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen, den man von dem Gas umströmen läßt und der bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff gebräunt bzw. geschwärzt wird.

Bei Gegenwart von schwefeliger Säure kann kein Schwefelwasserstoff zugegen sein, weil diese Gase sich gegenseitig zersetzen.

Digitized by Google

VIII. Rohrzucker.

Der fertige Konsum-Zucker wird im allgemeinen wie der Rohzucker ꝛc untersucht.

1. Wasser.

10 g des feinen Zuckerpulvers werden in einem Trockenkölbchen (oder einem Tiegel von Kupferblech mit übergreifendem Deckel) bis zur Constanz des Gewichtes (meistens genügen 2—3 Stunden) bei 105—110° C. getrocknet.

2. Zucker.

Das für die einzelnen Polarisationsapparate geltende Normalgewicht (S. 433, also für Soleil-Ventzke-Scheibler 26,048 g pro 100 cc ꝛc.) wird in Wasser gelöst, wenn nötig mit Bleiessig, Thonerdehydrat oder Knochenkohle (für letztere ist die S. 433 erwähnte Korrektion anzubringen) geklärt und wie üblich polarisiert. Um die durch etwaige Ungenauigkeit der Skala bedingten Fehler auszugleichen, hat Scheibler die sog. Hundertpolarisation vorgeschlagen.

Hierbei wird nach dem Resultat der ersten Polarisation mit dem Normalgewicht berechnet, wie viel der angewendeten Zuckerprobe eine Drehung = 100 % ergeben würde. Falls die Skala ungenau ist, so giebt diese Menge einen von 100 % abweichenden Gehalt, und berechnet man aus diesem Ergebnis die genaue Zahl in folgender Weise:

Angenommen, der Zucker habe 95,2° bzw. % ergeben, so sind nach der Gleichung:

$$95{,}2 : 100 = 13{,}024 : x \; (= 13{,}681 \text{ g})$$

13,681 g pro 50 cc erforderlich, um für eine richtige Skala 100° Polarisation zu geben. Findet man statt dessen nur 99,8° Drehung, so ist der wirkliche Zuckergehalt nach der Gleichung:

$$13{,}681 : 13{,}024 = 99{,}8 : x \; (= 95{,}0)$$

d. h. statt 95,2 % nur 95,0 %.

Sind statt 99,8° Drehung bei der 2ten Polarisation 100,3° gefunden, so ist

$$13{,}681 : 13{,}024 = 100{,}3 : x \; (= 95{,}48)$$

der wahre Zuckergehalt 95,48 %.

Scheibler hat eine besondere Tabelle berechnet, aus welcher man für jeden Polarisationswert direkt ablesen kann, wie viel Gramm Zucker statt des Normalgewichtes 13,024 pro 50 cc abzuwägen sind, um bei einer richtigen Skala 100° Polarisation zu erhalten. Die obige Korrektion wird durch die von Schmidt und Haensch in Berlin konstruierte Keilkompensation für Farben- wie Halbschattenapparate erspart.

3. Invertzucker.

Man ist übereingekommen, einen Zucker für frei von Invertzucker zu erklären, wenn 10 g desselben mit 100 cc heißem Wasser gelöst und mit 5 cc Fehling'scher Lösung gekocht, keine Reduktion ergeben. Tritt Reduk-

Digitized by Google

tion ein, so bestimmt man den Invertzucker nach S. 437 und bringt für die Polarisation nach S. 440 eine entsprechende Korrektion an.

4. Raffinose.

Die Bestimmung der Raffinose im Zucker hat neuerdings eine besondere Wichtigkeit erlangt, weil die Steuerbehörde ihr Augenmerk darauf gerichtet hat. Die Raffinose besitzt nämlich ein stärker rechtsdrehendes Vermögen als Rohrzucker; es kann darnach ein zur Ausfuhr gelangender Zucker höher polarisieren d. h. zuckerreicher erscheinen, als er in Wirklichkeit ist; derselbe würde alsdann eine höhere Summe bei der Ausfuhr an Steuer-Bonifikation erhalten, als er nach seinem wirklichen Gehalt an Rohrzucker beanspruchen kann. Über die Bestimmung der Raffinose vgl. S. 441.

5. Asche.

30 g Zucker werden in einer flachen Platinschale mit reiner conc. Schwefelsäure angefeuchtet und nach S. 442 eingeäschert.

6. Verunreinigungen.

Bei den Konsum-Zuckersorten (Brot-, Würfel-, Pilé- und Farinzucker) pflegen Verunreinigungen oder absichtliche Beimengungen zu den größten Seltenheiten zu gehören.

Etwaige Zusätze von Gyps, Schwerspat, Kreide, Mehl 2c. geben sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser zu erkennen — ein guter Konsumzucker muß sich leicht, klar und vollständig in Wasser lösen.

Durch eine Bestimmung der Asche findet man die Menge der beigemengten mineralischen Zusätze; durch Auflösen einer größeren Menge Zucker in Wasser, Filtrieren durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, Trocknen und Wägen, sowie durch eine mikroskopische Untersuchung dieses Rückstandes erfährt man die Menge und Art vorhandener organischer Beimengungen.

Um die weniger reinen Zucker-Produkte, Raffinerie-Syrupe 2c. auf Zusatz von Stärkesyrup, Stärkezucker und Dextrin zu prüfen, macht man einen Gährversuch (vergl. Stärkezucker 2c. S. 457), bei welchem diese zum Teil als stark rechtsdrehende Substanzen zurückbleiben.

Nach Casa-Major löst ein mit Stärkezucker gesättigter Methylalkohol aus einem fraglichen Gemisch nur den Rohrzucker, nicht aber den Stärkezucker.

Zur Unterscheidung von Rübenzucker und Zuckerrohrzucker wird angeführt, daß indigschwefelsaures Kalium (Indigcarmin) beim Erwärmen mit conc. Lösungen von Rübenzucker bei einer Temperatur, bei welcher dieser noch nicht die zum Erstarren nötige Konsistenz hat, infolge geringer vorhandener Spuren von salpetersauren Salzen entfärbt wird, dagegen bei Zuckerrohrzucker nicht.

Digitized by Google

Stärkezucker und Stärkesyrup.

1. Wasser.

Etwa 5 g werden in derselben Weise wie die Zuckersäfte S. 442 getrocknet. Oder man löst 10 g Stärkezucker bzw. Syrup in 100 cc Wasser, giebt hiervon nach dem Mischen 25 cc (oder auch 50 cc) in ein mit geglühtem Seesand beschicktes Glasschälchen, trocknet erst bis zum Syrup im Wasserbade ein und zuletzt bei 100° C. 4—5 Stunden im Vakuum. Wenn man das Vakuum durch eine Wasserstrahlpumpe herstellt, kann man, wie Verf. gezeigt hat, eine und dieselbe Luft zum Durchleiten benutzen und wenn man in diesen Luftstrom ein Sauerstoff absorbierendes Mittel, z. B. Kupferdrehspäne und Ammoniak einschaltet, kann man das anfängliche Eintrocknen bis zum völligen Syrup auch in sauerstofffreier Luft und das völlige Austrocknen zuletzt 4—5 Stunden bei 100° C. im Vakuum bewerkstelligen.

Es empfiehlt sich unter allen Umständen, derartige zuckerhaltige Substanzen, welche unter gewöhnlichem Luftdruck bei 100° C. (selbst in Sand verteilt) nicht vollständig ihr Wasser verlieren und bei über 100° C. sich leicht zersetzen, im Vakuum auszutrocknen.

2. Traubenzucker und Dextrin.

50 cc der vorhin dargestellten Lösung werden auf 500 cc verdünnt, oder 10 g Stärkezucker bzw. Syrup werden zu 1000 cc Wasser gelöst und in 25 cc davon der Traubenzucker nach Allihn (S. 230) bestimmt.

Diese Methode ist indes hier nicht genau. Denn die im Stärkezucker neben Traubenzucker vorhandenen dextrinartigen Verbindungen reduzieren ebenfalls Kupferlösung und zwar um so mehr, je größer der Überschuß an letzterer ist. Aus dem Grunde wird nach E. Sieben[14]) die Titration in diesem Falle relativ richtigere Resultate liefern, als die Gewichtsanalyse. Aber auch so fallen die Resultate noch um $^1/_3$ bis fast die Hälfte zu hoch aus. E. Sieben nimmt mit anderen an, daß im Stärkezucker auch Maltose vorkommt und daß man den wahren Gehalt an Traubenzucker ziemlich annähernd dadurch findet, daß man denselben durch eine möglichst neutrale Lösung von Kupferacetat fällt, welches Maltose und Dextrin nicht reduziert.

Man fertigt eine Lösung von thunlichst neutralem Kupferacetat an, bestimmt darin den Kupfergehalt durch Reduktion mit überschüssiger Traubenzucker-Lösung, die Essigsäure durch Übersättigen mit titrierter Natronlauge und Zurücktitrieren mit Schwefelsäure; die Kupferacetatlösung soll zweckmäßig „halbnormal" sein, d. h. 15,86 g Kupfer im Liter enthalten.

Man löst 10 g des Stärkezuckers bzw. Syrups in 500 cc Wasser und versetzt hiervon zwei Proben von 25, 50 cc 2c. in Medizinflaschen mit je 100 cc der Kupferacetatlösung, verschließt mit gut schließenden Pfropfen und digeriert 2 Tage bei 45° C. Nach beendeter Reduktion

[14]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reiches. 1884. S. 837.

Digitized by Google

werden 50 oder 75 cc der klaren Flüssigkeit abgezogen, und wenn nach 1tägigem Stehen bei Zimmertemperatur keine weitere Reduktion erfolgt, mit 45 cc Seignettesalznatronlauge und 40 cc einer 1 %igen Traubenzuckerlösung versetzt, gekocht und das abgeschiedene Kupferoxydul als Cu gewogen. Die Differenz zwischen der ursprünglich angewendeten und zuletzt noch in Lösung befindlichen Kupfermenge giebt die von dem Traubenzucker des Stärkezuckers reduzierte Menge Kupfer.

Zur Bestimmung des Dextrins, d. h. der neben Traubenzucker vorhandenen invertierbaren Stoffe werden 5 g Stärkezucker in 400 cc gelöst, mit 40 cc Salzsäure von 1,125 spez. Gewicht versetzt, eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, mit Natronlauge neutralisiert, auf 500 cc aufgefüllt und in 25 cc oder 50 cc der Zucker nach Allihn oder durch Titration bestimmt. Indem man von dem Gesamtzucker den gefundenen Traubenzucker abzieht, den Rest mit 0,9 multipliziert, erhält man die Menge „Dextrin".

3. Bestimmung der vergährbaren Stoffe.

100 g Stärkezucker bzw. Syrup werden in 1 l Wasser gelöst, hiervon etwa 200 cc in einen 500 cc-Kolben K gegeben und dazu eine genügende Menge (20—30 g) Preßhefe gesetzt. Darauf verschließt man den Kolben mit einem 2fach durchbohrten Pfropfen, durch dessen eine Öffnung ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr v bis auf den Boden des Kolbens geht, während die 2te Öffnung zur Aufnahme eines Chlorcalciumrohres oder eines kleinen Schrötterschen Trichters dient.

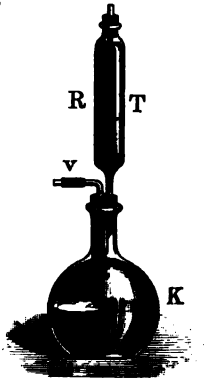


Fig. 137. Kölbchen für Vergährungen.

Der so beschickte Apparat wird gewogen, das Rohr v durch ein mit Glasstab verstopftes Stück Kautschukschlauch geschlossen und mehrere Tage (meistens 4 Tage), d. h. so lange bei 17,5—20° C. hingestellt, bis keine Gewichtsabnahme mehr statthat.

Dann öffnet man den Verschluß am Rohr v, legt ein mit Kalihydrat und Chlorcalcium beschicktes Rohr vor, verbindet Aufsatzrohr T mit einem Aspirator und leitet zur Entfernung der eingeschlossenen Kohlensäure einige Zeit trockne und kohlensäurefreie Luft durch.

Darauf wird der Kolben unter Wiederherstellung des Verschlusses bei v gewogen und aus dem Gewichtsverlust an Kohlensäure nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_6O$$

der Gehalt an Invertzucker bzw. vergährbaren Stoffen berechnet, indem man den Gewichtsverlust mit 2,045 oder weil nach Pasteur nur etwa 95 % des Invertzuckers in Kohlensäure und Alkohol übergeführt werden, richtiger mit 2,15 multipliziert. Angenommen, die in der 200 cc-Lösung verwendeten 20 g Stärkezucker würden bei der Gährung 5,56 g an Gewicht verloren haben, so würden diese $5{,}56 \times 2{,}15 = 11{,}954$ g Invertzucker entsprechen, also würden 100 g Stärkezucker 59,77 % Invertzucker bzw. vergährbaren Zucker enthalten.

Digitized by Google

Oder man ermittelt den Alkoholgehalt in dem vergohrenen Rückstand, indem man von den 200 cc die Hälfte abdestilliert, von dem Destillat das spez. Gewicht bestimmt, die diesem entsprechende Menge Gewichtsprocent Alkohol aus einer Alkohol-Tabelle ablest und daraus durch Multiplikation mit 1,956 oder aus genanntem Grunde richtiger mit 2,06 den Gehalt an Traubenzucker berechnet.

Angenommen, es sind in dem Destillat 5,82 g Alkohol gefunden, so haben die 200 cc = 20 g Substanz 5,82 × 2,06 = 11,989 g oder 100 g Stärkezucker = 59,95 % Invertzucker bzw. vergährbare Stoffe enthalten.

Man kann nach E. Sieben die Gährungsresultate nur auf vergährbare Stoffe und nicht auf „Traubenzucker" zurückführen, weil der Stärkezucker neben Traubenzucker noch andere dextrinartige Verbindungen enthält, welche ebenfalls mit Hefe zu Alkohol und Kohlensäure zerfallen.

M. Jodlbauer[15]) empfiehlt für die Gährversuche bei Zuckerarten eine 8 %ige Lösung, 2 g Zucker in 25 cc Wasser, dazu 1 cc der Hayduckschen Nährlösung (enthaltend: 0,025 g Monokaliumphosphat, 0,0085 g Magnesiumsulfat und 0,02 g Asparagin) und 1 g, d. h. 50 % des verwendeten Zuckers von einer frischen gereinigten, auf einer Thonplatte entwässerten Bierhefe.

Die Gährung wird in einem Wasserbade vorgenommen, dessen Temperatur mittelst eines Thermoregulators auf 38° C. gehalten werden kann.

Das Gasableitungsrohr T ist mit einem Kühler verbunden und daran schließt sich ein U-förmiges Rohr, welches mit conc. Schwefelsäure angefeuchtete Glasperlen enthält und weiter einen Kaliapparat. In letzterem wird die entwickelte Kohlensäure aufgefangen und direkt gewogen.

Rohrzucker gebraucht zur Vergährung doppelt so viel Zeit als Dextrose. Zur Prüfung, ob aller Zucker vergohren ist, soll die verdünnte Gährflüssigkeit in einer Kontrollprobe mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g essigsaurem Natrium auf dem Wasserbade erhitzt werden; wenn noch nicht aller Zucker vergohren ist, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und liefert einen gelben Niederschlag.

Die letzten Mengen Kohlensäure werden unter Erwärmen und Durchleiten von CO_2-freier Luft ausgetrieben.

Unter Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregel ist nach Jodlbauer 1 Teil CO_2 = 2,029 Teilen Rohr- und = 2,148 Teilen Traubenzucker (Dextrose).

Die unvergährbaren Stoffe des Stärkezuckers bzw. Syrups besitzen stark rechtsdrehende Eigenschaften und beruht hierauf das Verfahren, die Verwendung dieser Fabrikate bei der Weinbereitung nachzuweisen. Versetzt man die stark concentrierte wässerige Lösung mit 90 %igem Alkohol, so bleiben die am stärksten rechtsdrehenden Stoffe (darunter das sog. Amylin) in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst; verdampft man den größten Teil des Alkohols und setzt das 4—6fache Volumen Äther zu, so werden sie gefällt und lassen sich durch Lösen in Wasser, Entfärben mit gereinigter Knochenkohle auf ihre rechtsdrehenden Eigenschaften untersuchen.

[15]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie. Bd. 38. S. 308 u. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889. Bd. 28. S. 625.

[16]) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. Berlin 1884. S. 1000.

Digitized by Google

Durch Fällen und Reinigen mit Alkohol läßt sich nach Schmitt und Cobenzl ein Körper „Gallisin" ($C_{12}H_{24}O_{10}$) isolieren, welcher zum Unterschiede von Dextrin Fehling'sche und Knapp'sche Lösung reduziert, mit schwachen Säuren in Traubenzucker übergeht und stark rechtsdrehende Eigenschaften besitzt.

4. Asche.

5—10 g Stärkezucker bzw. Syrup werden eingetrocknet, dann verkohlt, die Kohle entweder direkt im Sauerstoffstrom verbrannt oder erst mit Wasser extrahiert ꝛc. vergl. S. 203.

5. In Wasser unlösliche Stoffe.

20 g Stärkezucker oder Syrup werden in 300—500 cc Wasser gelöst, durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, hinreichend ausgewaschen und der auf dem Filter verbliebene Rückstand nach dem Trocknen bei 105° C. gewogen. Derselbe kann weiter gleichzeitig zur mikroskopischen Untersuchung dienen.

Zuckercouleur.

Die Zuckercouleur wird meistens aus Stärkezucker, nur selten aus Rohrzucker unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat hergestellt. Man unterscheidet:

1. Spirituosen- oder Rumcouleur (zum Färben der Spirituosen), welche in 80 %igem Spiritus vollständig löslich sein oder wie man sagt „stehen" muß.
2. Biercouleur (zum Färben von Bier, Wein, Essig ꝛc.), welche noch etwas Dextrin aufweisen kann, aber auch in 75 %igem Spiritus löslich sein muß. Man unterscheidet beide Sorten durch Lösen in 80 %igem Spiritus, worin erstere Couleur ganz löslich ist, letztere nicht. Ist eine Zuckercouleur in 75 %igem Alkohol nicht löslich oder gar zum Teil in Wasser unlöslich, so ist sie zu verwerfen.
3. Die Asche, welche wie bei Zucker S. 442 bestimmt wird, soll nicht mehr als 0,5 % betragen. Eine Zuckercouleur, welche z. B. aus Melasse dargestellt wird, enthält erheblich mehr Asche.
4. Die Farbe kann nach S. 443 mit dem Stammer'schen Farbenmaß ermittelt werden.

Obstkraut, Rübenkraut (oder sog. Mus) und Malzkraut (oder sog. Maltose).

Das Obstkraut wird ebenso wie das Rübenkraut (richtiger Syrup oder „Gelée") durch Eindunsten des Obst- bzw. Zuckerrübensaftes gewonnen. Hierzu gesellt sich das sog. Malzkraut, welches durch Einwirkung von Diastase (Malz) auf Maisstärke gewonnen wird und denselben Zwecken dienen soll.

Digitized by Google

Das wertvollere Obstkraut wird vielfach durch das Rübenkraut, Malzkraut oder auch durch die billigen Stärke- oder Dextrinsyrupe verfälscht.

Die Untersuchung und Nachweisung der Verfälschungen kann in folgender Weise geschehen[17]).

1. Wasser.

3—5 g Kraut bzw. Syrup werden wie Zuckersäfte 2c. S. 442 behandelt. Oder man löst ebenso zweckmäßig und sicher 10 g in 100 cc Wasser, bringt hiervon 25 bzw. 50 cc in ein flaches, mit hinreichend geglühtem Seesand beschicktes Glasschälchen, dampft erst bis zur Syrupkonsistenz im Wasserbade ein, bringt dann in einen Vakuum-Trockenschrank und trocknet 4—5 Stunden im Vakuum bei 100° C.

Nur letzteres Trockenverfahren liefert konstante und richtige Resultate.

2. Prüfung des optischen Verhaltens.

10 g Kraut bzw. Syrup werden in etwa 80 cc Wasser gelöst, mit 10 cc (zuweilen auch mit 15—20 cc) Bleiessig versetzt, auf 110 cc gebracht und im 220 mm-Rohr polarisiert. A. Stutzer[18]) nimmt eine 5fache Verdünnung; 100 g werden in einem Becherglase abgewogen, in wenig heißem Wasser gelöst, unter Abkühlen auf $^1/_2$ l gebracht, hiervon nach hinreichendem Mischen 200 cc genommen, diese mit einem annähernd gleichen Volumen gereinigter und völlig trockner Knochenkohle versetzt und über Nacht in einem bedeckten Becherglase stehen gelassen. Am folgenden Tage wird ein Teil der Flüssigkeit abfiltriert, 100 cc des Filtrats mit 10 cc Bleiessig versetzt und das Filtrat hiervon in einem 220 mm-Rohr polarisiert.

Wir haben gefunden, daß bei einer Verdünnung von 1 : 10 die Lösungen durch Zusatz von 10 bzw. 15 cc Bleiessig für die Polarisation durchweg hinreichend klar werden. Die Anwendung von Knochenkohle hat den Nachteil, daß sie neben Farbstoffen 2c. auch Zucker absorbiert (vergl. S. 433).

3. Bestimmung der Zuckerarten.

10 g des Krautes werden in 1000 cc Wasser gelöst, filtriert, von dem Filtrat 25 cc nach der Methode von F. Allihn mit 60 cc Fehling'scher Lösung (30 cc Kupfersulfat- und 30 cc Seignettesalzlösung) zum Sieden erhitzt und 4 Minuten im Sieden erhalten. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird durch ein vorher gewogenes Asbestfilter in einem Glasröhrchen filtriert und nach der Reduktion als Kupfer gewogen.

100 cc der filtrierten Lösung werden ferner mit 10 Tropfen Salzsäure 30 Minuten im Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten wieder auf 100 cc aufgefüllt und hiervon 25 cc wie vorhin behandelt.

Der nach der Inversion mehr gefundene Zucker wird als Rohrzucker in Rechnung gebracht; dieses ist offenbar nicht ganz richtig, weil auch vorhandenes Dextrin 2c. mit invertiert sein kann. Indes soll auf diese Weise nur der leicht invertierbare Anteil der Zuckerarten zum Ausdruck gebracht werden.

---

[17]) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889. Bd. 28. S. 404.
[18]) Zeitschr. f. angewandte Chemie. 1888. S. 700.

Digitized by Google

4. Bestimmung der Säure.

100 bzw. 200 cc der vorstehenden filtrierten Lösung werden unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator in üblicher Weise mit $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge titriert und die Säure als „Äpfelsäure" berechnet; 1 cc $^1/_{10}$ Normallauge = 0,0067 g Äpfelsäure oder 1 Teil Na_2O = 2,161 Teile Äpfelsäure.

5. Bestimmung des Stickstoffs.

3—5 g des Krautsyrups werden in einem kleinen, vor der Lampe geblasenen, leichten Glascylinderchen von etwa 3—4 cc Inhalt abgewogen, letzteres mit Inhalt in einen Glaskolben gegeben und in bekannter Weise nach der Methode von Kjeldahl (S. 150) auf Stickstoffgehalt untersucht. Das Glascylinderchen wirkt weder bei der Zerstörung der Substanz durch Schwefelsäure, noch bei der Destillation mit Natronlauge störend.

A. Stutzer verwendet (l. c.) 10 g Substanz, welche auf recht dichtem, möglichst stickstofffreiem Filtrierpapier abgewogen und mit der doppelten Menge Schwefelsäure (nämlich 40 cc) 2c. behandelt werden. Indes bekommt man durch Anwendung der Hälfte Substanz hinreichend genaue Resultate.

6. Bestimmung der Mineralstoffe.

25 g Kraut werden wie üblich in entsprechend großen Platinschalen erst mit kleiner Flamme verkohlt, die Kohle im Mörser zerdrückt, mit Wasser extrahiert und die restierende Kohle alsdann nach dem Trocknen weiß gebrannt; zu dem Rückstand giebt man die erste wässerige Lösung, verdampft zur Trockne, glüht und wägt.

Der Aschenrückstand wird in Salzsäure gelöst, auf 250 cc gebracht und in je 50 cc (= 5 g Substanz) Phosphorsäure (nach der Molybdän-Methode), Kalk, Magnesia und Kali in üblicher Weise bestimmt.

Um zu zeigen, wie man auf Grund dieser Bestimmungen die einzelnen Krautsorten bzw. Syrupe unterscheiden kann, möge hier die mittlere[19]) Zusammensetzung reiner Sorten mitgeteilt werden:

	Wasser %	Fruchtzucker %	Rohrzucker %	Stickstoff %	Säure = Äpfelsäure %	Nichtzucker [20]) %	Asche %	Phosphorsäure %	Kali %	Kalk %	Magnesia %	Drehung der Lösung 1:10 im Halbschatten-Apparat °
Obstkraut	34,88	52,94	2,77	0,200	2,264	5,23	1,92	0,160	0,96	0,139	0,070	— 4,45°
Rübenkraut	28,01	17,85	43,63	0,727	1,409	5,30	3,80	0,419	1,49	0,104	0,201	+ 5,36
Möhrenkraut	31,19	40,30	12,64	0,612	2,363	7,60	5,85	0,481	2,18	0,296	0,123	+ 0,45
Malzkraut	24,50	Maltose 50,77	—	0,516	1,227	22,13	1,37	0,718	0,221	0,104	0,232	+19,50

Hiernach dient zur Unterscheidung und zum Nachweis von Verfälschungen in erster Linie das optische Verhalten der Lösungen (in einer

[19]) Die Zahlen für Obstkraut bilden das Mittel aus 10 Analysen, für Rübenkraut aus 5, für Malzkraut aus 2 uud für Möhrenkraut aus einer Analyse.

[20]) Differenz der Summe (Wasser + Zucker + Säure + Mineralstoffe) von 100.

Digitized by Google

Verdünnung von 1 : 10), ferner der Gehalt an Dextrose und an invertierbarem Zucker.

Zusatz von Rübenkraut zu Obstkraut vermindert die Linksdrehung, den Gehalt an Dextrose, vermehrt dagegen den Gehalt an Rohrzucker (gleichzeitig mit dem an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali).

Zusatz von Stärkesyrup und Maltose zu Obstkraut verändert die Linksdrehung in eine größere oder geringere Rechtsdrehung, wie ebenso beim Zusatz zu Rübenkraut, bei welchem dann gleichzeitig der Gehalt an direkt reduzierendem Zucker erhöht wird. Reines Obstkraut dreht bei einer Verdünnung von 1 : 10 im 200 mm-Rohr des Laurent'schen Halbschattenapparates mindestens 4° nach links, Rübenkraut dagegen mindestens 5° nach rechts 2c. Obstkraut enthält zwischen 46,80—57,80 % Fruchtzucker und zwischen 0—6,52 % Rohrzucker (bzw. invertierbare Zuckerarten), Rübenkraut zwischen 13,67—22,64 % Fruchtzucker und 37,76—51,09 % Rohrzucker. Obstkraut ferner 0,159—0,241 % Stickstoff, Rübenkraut dagegen zwischen 0,517 bis 0,921 % Stickstoff 2c.

Als weitere Unterscheidungsmittel giebt Kyll[21]) an, daß Obstkraut beim Eintauchen und Herausziehen eines Glasstabes keinen, Rübenkraut dagegen einen langen Faden hält; daß ferner bei einer Lösung von 1 Teil Kraut in 100 Teilen Wasser das Filtrat von Obstkraut nach Ansäuern mit Salzsäure keinen, Rübenkraut dagegen einen flockigen Niederschlag von organischen Stoffen giebt. Beides ist richtig. Wenn indes Kyll glaubt, nach diesen Prüfungen noch 10 bzw. 5 % Rübenkraut im Obstkraut erkennen zu können, so gehört hierzu ohne Zweifel viel Übung und Erfahrung. Wir haben wenigstens in einigen Fällen bei Zusatz von weit mehr als 5 % Rübenkraut zu Obstkraut keinen Niederschlag mit Salzsäure erhalten können.

Die Krautsorten enthalten nicht selten Kupferoxyd (von den verwendeten Gefäßen herrührend). Man bestimmt es in üblicher Weise in der Asche. Qualitativ läßt sich dasselbe leicht dadurch nachweisen, daß man in die mit Salzsäure angesäuerte Krautlösung einen blanken Eisenstift oder auch ein blankes Messer legt und etwa 24 Stunden darin liegen läßt. Bei Gegenwart von Kupfer überzieht sich die blanke Eisenfläche mit einem rothen Anflug von Kupfer.

Neuerdings wird das Obstkraut bzw. Gelée, um es thunlichst hell zu erhalten, mit saurem schwefligsauren Calcium versetzt. Man kann die schweflige Säure wie bei Wein und Bier durch Destillation der wässerigen Lösung unter Zusatz von etwas Phosphorsäure im Kohlensäurestrom und durch Auffangen des Destillats in verdünnter Jodlösung nachweisen.

Bienenhonig.

Die Zusammensetzung des Bienenhonigs schwankt nach 138 Analysen zwischen folgenden Grenzen.

---

[21]) Chem. Ztg. 1889. S. 66.

Digitized by Google

	Wasser %	N-Substanz %	Rohrzucker %	Dextrose %	Traubenzucker %	Rohrzucker %	Gummi %	Pollen und Wachs %	Sonstiger Nichtzucker %	Asche %	Phosphorsäure %
Minimum . .	10,00	0,03	(30,49)	(23,52)	64,10	—	0,12	Spur	1,23	0,02	0,006
Maximum . .	33,59	2,02	(48,91)	(42,67)	79,37	(12,91[22])	0,36	2,81	8,82	0,68	0,086
Mittel	20,60	0,76	(38,65)	(34,48)	72,88	1,76	0,22	0,71	2,82	0,25	0,028

Diese Zahlen können als Anhaltepunkte für die Untersuchung und etwaige Verfälschung des Honigs dienen.

1. Wasser.

Die Bestimmung des Wassers geschieht wie bei Obstkraut 2c. nach S. 442. Auch hier empfiehlt sich die Austrocknung im Vakuum bei 100° C. R. Sieben[23]) erwärmt den Vakuumtrockenschrank nur auf 96—97° C., trocknet dafür aber, 12,5 g Honig auf ausgeglühtem Seesand abgewogen und damit vermischt, 12 Stunden.

2. Spezifisches Gewicht.

Eine bestimmte Menge Honig (etwa 30 g) werden nach W. Lenz[24]) genau mit dem doppelten Gewicht Wasser gelöst, die Lösung, wenn nötig filtriert und von dem klaren Filtrat das spez. Gewicht bestimmt. Bei unverfälschtem d. h. nicht mit Wasser versetztem Honig soll das spez. Gewicht einer solcherweise dargestellten Honiglösung nach W. Lenz nicht unter 1,111 sinken.

3. Optisches Verhalten.

50 cc der vorstehend bereiteten Lösung (1 Honig : 2 Wasser) werden mit 3 cc Bleiessig und 2 cc einer conc. Natriumcarbonatlösung geklärt und im 220 mm-Rohr polarisiert. Statt der Lösung 1 : 2 kann man auch eine solche von 1 : 10 oder 15 : 100 2c. verwenden.

W. Lenz ist der Ansicht, daß eine Lösung von Honig im Verhältnis wie 1 : 2 im Wild'schen Polaristrobometer mindestens 6° 30′ nach links drehen müsse.

Dieses ist jedoch nicht zutreffend, denn einmal haben R. Bensemann[25]), ferner C. Amthor und Stern[26]) rechtspolarisierende Naturhonige beobachtet — nämlich im ersteren Falle bei einer Verdünnung 1 : 4 = 3,74° bzw. 1,66° nach rechts; im letzteren Falle in einer 10%igen Lösung + 10,7° und + 10,2° (Laurent) —; dann auch ist von D. Haenle und C. Amthor[27]), ferner von Ed. v. Raumer[28]) in dem Gährrückstand des

[22]) Dieser hohe Gehalt an Rohrzucker fand sich in Honig von Bienenstöcken, die in der Nähe einer Rohrzuckerfabrik aufgestellt waren.
[23]) Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie. 1884. S. 837.
[24]) Chem. Ztg. 1884. S. 613.
[25]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888. S. 117.
[26]) Ebendort 1889. S. 575.
[27]) Bericht über die 6. Versammlung der freien Vereinigung bayr. Chemiker. 1887. S. 61.
[28]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889. S. 607.

Digitized by Google

Honigs ein dextrinartiger Körper gefunden, welcher stark rechtsdrehende Eigenschaften besitzt und die normale Linksdrehung sehr vermindert; erstere beobachteten bei 3 derartigen, dextrinhaltigen Honigen in 10%iger Lösung —1,82°, —2,04° und —2,40° (Laurent), letzterer desgl. bei zwei solchen Honigsorten — 0,2° und — 2,2°, während das unvergährbare Dextrin eine spezifische Drehung (α_D) von + 58° bis + 68° zu besitzen scheint.

Durch diese Beobachtungen hat die optische Prüfung des Honigs stark an Wert verloren. Indes liefert die Polarisation des natürlichen und invertierten Honigs, ferner die des Gährungsrückstandes (vergl. unter 10 α) neben den gleichzeitigen gewichtsanalytischen Bestimmungen des Zuckers durch Fehling'sche Lösung wichtige Anhaltepunkte zur Ermittelung der Reinheit eines Honigs.

4. Invertzucker und Rohrzucker.

10 g Honig werden in 200 cc heißem Wasser gelöst, mit etwa 2 cc offizineller Eisenacetatlösung geklärt, auf 1000 cc gebracht und das Filtrat zum Titrieren mit Fehling'scher Lösung verwendet.

Oder man versetzt 25 cc dieser Lösung (d. h. eine nicht mehr als 0,245 g Invertzucker enthaltende Menge Lösung) mit 25 cc Kupferlösung und 25 cc Seignettesalzlösung, verdünnt auf 100 cc, unterhält letztere 2 Minuten im Sieden, filtriert und bestimmt das reduzierte Kupferoxydul als Cu (vergl. Tabelle IV am Schluß). Ferner wird eine etwa 10 g Invertzucker entsprechende Menge Honig in 700 cc Wasser gelöst, mit 100 cc einer 0,72%igen Salzsäure versetzt, die Mischung 30 Minuten im Wasserbade erhitzt, hierauf rasch abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert, auf 1000 cc aufgefüllt und hiervon wie vorhin 25 cc mit 50 cc Fehling'scher Lösung behandelt.

Die Differenz zwischen der ersten und letzten Invertzuckerbestimmung multipliziert mit 0,95 giebt die Menge Rohrzucker.

5. Dextrose und Lävulose.

Zur Bestimmung der Dextrose und Lävulose im Honig benutzt man nach dem von Fr. Soxhlet modifizierten Sachsse'schen Verfahren[29]) das verschiedene Verhalten von Invertzucker und Dextrose gegen Fehling'sche Lösung und gegen die Sachsse'sche Quecksilberlösung (über die Bereitung der letzteren vergl. unter Lösungen Nr. 18 und 19 im Anhang).

Man bereitet durch Auflösen von ca. 14 g Honig in 1 l Wasser unter Zusatz von einigen cc offizineller Eisenacetatlösung eine möglichst 1%ige Zuckerlösung, nimmt 100 cc einerseits der Fehling'schen, d. h. je 50 cc der getrennt aufbewahrten Kupfer- und Seignettesalzlösung, andererseits 100 cc der Sachsse'schen Lösung und läßt nach dem Titrierverfahren (S. 227) so viel der klaren filtrierten Honiglösung zufließen, bis alles Kupfer bzw. Quecksilber reduziert ist. Zur Erkennung der Endreaktion wird bei der Kupferlösung nach Ansäuern mit Essigsäure Ferrocyankaliumlösung, bei der Quecksilber-

[29]) Journ. f. prakt. Chemie 1880. N. F. Bd. 21. S. 227 bzw. S. 300 u. 316.

Digitized by Google

Lösung alkalische Zinnoxydullösung verwendet (vergl. unter Lösungen Nr. 19 am Schluß).

Bedeutet für 1%ige Lösungen:

a die Anzahl der cc Fehling'scher Lösung, welche durch 1 g Traubenzucker (Dextrose) reduziert werden,

b die Anzahl der cc Fehling'scher Lösung, welche durch 1 g Lävulose reduziert werden,

c die Anzahl der cc Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 g Dextrose reduziert werden,

d die Anzahl der cc Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 g Lävulose reduziert werden,

F Anzahl der für 1 Vol. der Zuckerlösung (etwa 100 cc) verbrauchten cc Fehling'scher Lösung,

S Anzahl der für 1 Vol. der Zuckerlösung (etwa 100 cc) verbrauchten cc Sachsse'scher Lösung,

x Menge der gesuchten Dextrose in Grammen, enthalten in einem Volumen der Honiglösung,

y Menge der gesuchten Lävulose in Grammen, enthalten in einem Volumen Honiglösung,

so ist:

$$a\,x + b\,y = F$$
$$c\,x + d\,y = S.$$

Da bei den Titrierungen meistens 50 oder 100 cc Kupfer- bzw. Quecksilberlösungen genommen werden, die Zuckerlösungen aber wechseln, so kann man auch umgekehrt für die Größen a, b, c und d die Gewichtsmengen der einzelnen Zuckerarten in die Formeln einsetzen, welche 100 cc der Kupfer- und Quecksilberlösung reduzieren, und darnach die Berechnung vornehmen; es bedeuten dann die Mengen Dextrose und Lävulose mg bzw. g in Cubikcentimetern.

Die von Fr. Soxhlet für die einzelnen Zuckerarten für 1%ige Lösungen gefundenen Verhältniszahlen sind:

	1 g Zucker in 1%iger Lösung reduziert von Lösungen:			Je 100 cc der Lösungen von: Fehling, Knapp, Sachsse, werden in 1%iger Zucker-Lösung reduziert durch:		
	Fehling,	Knapp,	Sachsse,			
Traubenzucker (Dextrose)	210,4 cc	497,5 cc	302,5 cc	475,3 mg	201,0 mg	330,5 mg
Invertzucker	202,4	502,5	376,0	494,1	199,0	266,0
Lävulose	194,4	508,5	449,5	514,4	197,0	222,5
Milchzucker	148,0	322,5	214,5	675,7	310,0	466,0
Laktose	196,0	413,0	226,0	510,2	242,0	442,0
Maltose	128,4	317,5	197,6	778,8	315,0	506,0

Man hat daher für Dextrose und Lävulose in obige Formeln einzusetzen entweder:

$$210{,}4\,x + 194{,}4\,y = F$$
$$302{,}5\,x + 449{,}5\,y = S$$

oder:

$$475{,}3\,x + 514{,}4\,y = F$$
$$330{,}5\,x + 222{,}5\,y = S.$$

Digitized by Google

6. Bestimmung des Gallisins im Honig.

Das im natürlichen Honig vorkommende, stark rechtsdrehende Dextrin hat die größte Ähnlichkeit mit dem Gallisin des Stärkezuckers; sein Drehungswinkel $(\alpha)_D$ scheint nach W. Mader etwa $+ 82^0$ zu sein. Im übrigen ist man über die Natur dieses Dextrins noch nicht klar, da es schwer rein darzustellen ist.

W. Mader[30]) verfährt zur annähernden quantitativen Bestimmung wie folgt:

15 g Honig werden genau abgewogen, in Wasser bei 17,5° C. gelöst und zu 100 cc aufgefüllt.

a) Von dieser Lösung werden 20 cc = 3,0 g Honig auf 250 cc aufgefüllt und hiervon in 25 cc nach Allihn S. 230 der Invertzucker bestimmt.

b) Weitere 20 cc ersterer Lösung werden mit 195 cc Wasser verdünnt und mit 5 cc Salzsäure von 1,12 spez. Gewicht bei nur 60° C. 30 Minuten lang erhitzt. Nach der Inversion wird mit conc. Natriumcarbonatlösung neutralisiert und auf 250 cc aufgefüllt, filtriert und in 25 cc oder wenn der Rohrzuckergehalt ein außergewöhnlich hoher ist, bloß in 20 cc + 5 cc Wasser mit 60 cc Fehling'scher Lösung unter genauem Einhalten von 2 Minuten Kochdauer die Reduktion vorgenommen.

Die Differenz zwischen den in der invertierten und nicht invertierten Lösung gefundenen Procenten, mit 0,95 multipliziert, ergiebt den Gehalt an Rohrzucker.

c) Das von der Gesamtinvertzuckerbestimmung (nach b) herrührende Filtrat wird, jedoch bevor es durch das öftere Auswaschen des Kupferoxyduls allzusehr verdünnt ist, benutzt zu einer abermaligen Inversion. Nach der Neutralisation der alkalischen Kupferlösung mit Salzsäure werden noch 5% conc. Salzsäure überschüssig zugesetzt und 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Sodann wird mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert (wobei sofort erkenntlich ist, ob sich reduzierender Zucker gebildet hat), zu 250 cc aufgefüllt und 50 oder 100 cc dieser Lösung mit 60 cc Fehling'scher Lösung zur Zuckerbestimmung verwendet.

Die aus den zuletzt erhaltenen Kupfermengen berechneten Zuckermengen entsprechen bei reinem Honig dem Gallisin.

Da jedoch selbst bei wenig überschüssiger Säure beim Stehenlassen (etwa über Nacht) das Gallisin zerstört wird, so muß sofort nach der Inversion die Bestimmung ausgeführt werden.

So schlägt denn auch Mader vor, das Filtrat von der Rohrzuckerbestimmung mit 10% conc. Salzsäure 2 Stunden im kochenden Wasserbade zu erhitzen, wobei das Gallisin soweit zerstört werden dürfte, daß bei Gegenwart von Stärkesyrupdextrinen gute Resultate erhalten werden könnten.

7. Stickstoff.

5—10 g Honig werden nach Kjeldahl (S. 150) verbrannt.

---

[30]) Archiv f. Hygiene. 1890. Bd. 10. S. 399.

Digitized by Google

8. Säure.

Der nicht gereinigte Naturhonig enthält stets geringe Mengen Säure (Ameisensäure, ferner Milch- und Äpfelsäure); man verwendet 200 cc der obigen Honiglösungen und titriert in üblicher Weise mit titrierter Alkalilauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. 1 cc Normalalkali = 0,046 g Ameisensäure.

9. Pollen und Wachs.

Etwa 20 g Honig werden in Wasser gelöst, durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, hinreichend ausgewaschen, der auf dem Filter verbliebene Rückstand getrocknet und gewogen. Letzterer kann dann zur mikroskopischen Untersuchung Verwendung finden.

10. Asche.

10—20 g Honig werden verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgezogen und letztere nach S. 203 verbrannt. Der Asche-Rückstand wird mit Salpetersäure aufgenommen und in der Lösung die Phosphorsäure nach der Molybdän-Methode (S. 161) bestimmt.

11. Nachweisungen von Verfälschungen des Bienenhonigs.

Der Bienenhonig ist den mannigfachsten Verfälschungen ausgesetzt; der sog. „Tafelhonig" enthält mitunter gar keine Spur Bienenhonig, sondern besteht einzig aus Stärkezuckersyrup-Präparaten 2c.

a) Zusatz von Wasser. Derselbe ergiebt sich unter Beachtung der natürlichen Schwankungen aus der Wasser-Bestimmung und nach W. Lenz, aus dem geringeren spez. Gewicht der wässerigen Lösung 1 : 2 (S. 463).

b) Mineralische Zusätze (wie Gyps, Kreide). Dieselben sind selten und lassen sich leicht durch eine Aschenbestimmung nachweisen.

c) Mehl-Zusatz. Derselbe macht den Honig schleimig und weißstreifig.

Je nach dem zu vermutenden Gehalt werden 10—20 g Honig mit 70 %igem Alkohol maceriert, filtriert, mit 70 %igem Alkohol und zuletzt mit kaltem Wasser gewaschen und der unlösliche Rückstand nach der Märcker'schen Methode (S. 232) auf Stärke untersucht. Auch wird der unlösliche Rückstand mikroskopisch auf Stärke geprüft.

d) Leim und Traganth. Diese Zusätze sind sehr selten und können durch Fällen der wässerigen Lösung mit Tannin-Lösung nachgewiesen werden, womit reiner, durch Kochen mit Bolus geklärter Honig nur eine schwache Trübung und später geringe Flocken giebt.

e) Stärkezuckersyrup. Zu der gangbarsten Verfälschung des Honigs gehört die mit Stärkezuckersyrup bzw. Dextrinen. Sie ist aber gleichzeitig die am schwierigsten nachweisbare Verfälschung, nachdem, wie schon oben erwähnt, einerseits an sich rechtsdrehender Naturhonig vorkommt, andererseits in demselben bisweilen ein Dextrin enthalten ist, welches mit dem des Stärkezuckersyrups gleiche Eigenschaften besitzt. Hier-

Digitized by Google

nach kann daher weder das optische Verhalten des ursprünglichen Honigs noch die des Gährrückstandes, noch das Reduktionsvermögen des Gährrückstandes nach Inversion gegen Kupferlösung mehr als maßgebend angesehen werden, welche Verhalten seiner Zeit E. Sieben (l. c.) als Unterschiede des echten und mit Stärkezuckersyrup verfälschten Honigs betrachtet hat.

Ich will nichtsdestoweniger die von E. Sieben (l. c.) angegebenen Verfahren zum Nachweis von Stärkezuckersyrup im Honig hier kurz anführen, weil sie in sonstigen Fällen zur Prüfung eines Honigs auf Reinheit mitdienen können.

α) Gährmethode.

25 g Honig werden in Wasser gelöst, mit einer genügenden Menge einer stärkefreien Hefe versetzt und auf etwa 200 cc gebracht. Nach 48stündigem Vergähren bei mittlerer Zimmertemperatur wird unter Zusatz von Thonerdehydrat zu 250 cc aufgefüllt, und dient die so erhaltene Lösung des Gährungsrückstandes zu folgenden Bestimmungen:

1. Etwa 200 cc des klaren Filtrates werden auf 50 cc eingedampft und im 200 mm-Rohr polarisiert.

Echter Bienenhonig sollte nach Sieben's Annahme nur eine minimale Rechtsdrehung zeigen, während R. Kayser[31]) eine solche bis zu 1° Wild gestattete. Amthor und Stern (l. c.) fanden indes das Drehungsvermögen des Gährrückstandes von 44,9655 g Honig, auf 200 cc verdünnt, zu + 24,9° (Laurent) und v. Raumer (l. c.) giebt das Drehungsvermögen des Gährrückstandes nach Vorschrift vergohren, zu + 1,58° bis 2,83° und in 10 %iger Lösung zu + 11,86° bzw. 13,77° an.

2. 25 cc des klaren Filtrats werden mit 25 cc Wasser und 5 cc conc. Salzsäure 1 Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, neutralisiert, zu 100 cc aufgefüllt und in 25 cc der Lösung der Zuckergehalt als Traubenzucker nach Allihn (S. 230) bestimmt. Der so gefundene Zuckergehalt mit 40 multipliziert, ergiebt die auf den Gährrückstand von 100 g Honig entfallende Menge Traubenzucker.

Echter Bienenhonig soll, wie E. Sieben angiebt, nach dem Vergähren und Invertieren nur einige mg Traubenzucker liefern, der mit Stärkezuckersyrup versetzte aber eine entsprechende Menge mehr. R. Kayser will (l. c.) eine Menge von 1 % (Dextrose) aus dem invertierten Gährrückstand berechnet zulassen, während Musculus und Stern bei einem natürlichen Honig 2,27 % fanden, und ferner v. Raumer, daß 1 g des Gährrückstandes bzw. Dextrin des natürlichen Honigs z. B. vor der Inversion 0,455 g und nach der Inversion 1,2 g Kupfer reduzierten 2c..

Das unvergährbare Dextrin des natürlichen Honigs, welches durch wiederholtes Fällen mit Alkohol und Reinigen mit Äther gewonnen werden kann, hat wie schon bemerkt, die größte Ähnlichkeit mit dem „Gallisin" des Stärkezuckersyrups (S. 458 und 459).

Nach Ed. v. Raumer[32]) hängt das Gährungsresultat wesentlich davon

---

[31]) 4te Versammlung der freien Vereinigung bayr. Vertreter d. angew. Chem. 1886. S. 91.

[32]) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1890. S. 423.

Digitized by Google

ab, welche Hefensorte zur Vergährung verwendet wird, da die einzelnen Hefen die Dextrine verschieden stark angreifen. Die von E. Sieben ursprünglich verwendete Preßhefe (auf 25 g Honig 12 g der letzteren) vergährt die Dextrine des Honigs leicht und vollständig — daher die Beobachtung Sieben's, daß reine Honige nach dem Vergähren keine Rechtsdrehung zeigen und keine Dextrine enthalten —, dagegen greift Weinhefe die Dextrine kaum an und verarbeitet erst nach längerer Zeit einen Teil derselben, während Bierhefe in der Mitte steht.

Hiernach ist die Verwendung von Preßhefe bei der Vergährung des Honigs nicht ratsam, sondern soll Bier-[33]) bzw. Weinhefe verwendet oder wenigstens ein Parallelversuch mit diesen nebenher gemacht werden. Außerdem aber empfiehlt sich, das Reduktionsvermögen vor und nach der Dextrinverzuckerung festzustellen.

β) Unvollständige Reduktion der Fehling'schen Lösung und Bestimmung des rückständigen Dextrins.

14 g Honig werden in ca. 450 cc Wasser gelöst, zur Überführung des etwa vorhandenen Rohrzuckers in Invertzucker mit 20 cc $^1/_2$ Normalsalzsäure $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erhitzt, neutralisiert, auf 500 cc aufgefüllt, so daß eine etwa 2 %ige Invertzuckerlösung erhalten wird. 100 cc Fehling'sche Lösung werden mit dieser Zuckerlösung titriert — von der Lösung eines reinen Honigs werden 23—26 cc verbraucht — aber so, daß etwa 0,5 cc Honiglösung weniger zugesetzt werden, als zur Reduktion allen Kupfers erforderlich ist. Darauf wird durch ein Asbestfilterrohr filtriert, mit etwas heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit conc. Salzsäure neutralisiert, dann noch etwa $^1/_{10}$ Vol. conc. Salzsäure hinzugefügt, 1 Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, mit Natronlauge neutralisiert und nach dem Erkalten auf 200 cc aufgefüllt. Von dem Filtrat werden 150 cc mit 120 cc Fehling'scher Lösung und 20 cc Wasser nach Allihn 4 Min. lang gekocht, das reduzierte Kupferoxydul als Kupfer gewogen und hieraus in bekannter Weise das Dextrin berechnet.

Reiner Bienenhonig soll, wenn der Invertzucker durch Kupferlösung zerstört ist, nach der Behandlung mit Salzsäure nach E. Sieben nur etwa 2 mg reduziertes Kupfer liefern, während mehr reduziertes Kupfer auf Stärkezuckersyrup hindeuten soll. Aber auch dieses Verfahren ist aus den ebengenannten Gründen ebenso unzuverlässig als die unter α1 und α2 aufgeführten Verfahren.

γ) Zerstören der Lävulose.

Der Dextrose-Gehalt des reinen Honigs, welcher nach oben S. 464 durch Kombination der Fehling'schen mit der Sachsse'schen Zuckerbestimmungsmethode gefunden wird, weicht, wie Sieben annimmt, nicht mehr

[33]) Die Bierhefe wird in einem großen Stehcylinder mit viel Wasser durchgeschüttelt, das Wasser von der sich rasch absetzenden Hefe abgegossen und dieses so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit ungefärbt bleibt. Von der gereinigten dickflüssigen Hefe dienen etwa 100 cc zur Vergährung von 50 g Honig.

Digitized by Google

als + 2,5 % von dem Gehalt ab, welcher sich nach dem neuen, hier mitgeteilten Verfahren der Lävulosezerstörung durch Salzsäure ergiebt.

Wenn man daher die Lävulose durch conc. Salzsäure zerstört, wodurch die Dextrine des Stärkezuckersyrups invertiert werden, so soll man nach E. Sieben durch ein Mehr als 2,5 % an Dextrose eine Verfälschung mit Stärkezuckersyrup nachweisen können.

Zur Zerstörung der Lävulose verfährt man wie folgt:

100 cc einer Lösung, welche 2,5 g eines Gemisches von Dextrose und Lävulose enthält, werden mit 60 cc einer 6 fach-Normalsalzsäure 3 Stunden lang in einem, lose mit einem eingehängten Trichter bedeckten Kolben im kochenden Wasserbade erhitzt, nach Verlauf dieser Zeit sofort abgekühlt, mit 56—58 cc einer 6 fach-Normalnatronlauge neutralisiert, auf 250 cc aufgefüllt und in 25 cc der filtrierten Lösung die Dextrose nach Allihn S. 230 bestimmt.

Aber auch dieses Verfahren ist nicht stichhaltig, da der nach Zerstören der Lävulose gefundene höhere Gehalt an Dextrose nicht allein von den Dextrinen des etwa zugesetzten Stärkezuckersyrups, sondern von den natürlich im Bienenhonig vorkommenden Dextrinen herrühren kann.

δ) Anwendung der Dialyse.

Neuerdings hat O. Haenle[34]) gefunden, daß jeder mit Stärkesyrup verfälschte Honig von natürlichem durch Dialyse unterschieden werden kann.

Der zu untersuchende Honig wird in der 5 fachen Menge Wasser unter Erwärmen gelöst, das verloren gehende Wasser ersetzt, die Lösung mit gereinigter Tierkohle entfärbt und nach dem Erkalten polarisiert. Darauf wird die Lösung, welche so groß sein muß, daß sie 100 g oder noch besser 200 g Honig enthält, der Dialyse unterworfen. Hierzu dient ein flaches Gefäß — Haenle benutzte einen mit Pergamentpapier überspannten Holzrahmen von 34 cm Länge, 20 cm Breite und 2,5 cm Tiefe, in welchem sich die Honiglösung befindet —; dasselbe steht in einem entsprechenden größeren Gefäß, — einen flachen Holztrog —, durch welches letztere fortwährend in schwachem Strom Wasser (50—60 Tropfen in der Minute) so fließt, daß der Dialysator etwa 1 cm tief unter dem Wasserniveau steht. Das Wasser fließt auf der einen Seite ein und auf der entgegengesetzten Seite aus einer etwa 2 cm über dem Boden befindlichen Ausflußöffnung ab. Nach 12—14 Stunden ist für gewöhnlich die Dialyse beendet und wird für die dialysierte Flüssigkeit eine constante Drehung erhalten. Die auf dem Dialysator verbleibende Flüssigkeit wird bis zu ca. $^1/_5$ ihres Volumens eingedampft, filtriert, wenn nötig nochmals mit gereinigter Tierkohle entfärbt und polarisiert.

Alle Blüten- und Coniferenhonige, auch die rechtsdrehenden der letzteren, verhalten sich nach der Dialyse gegen polarisiertes Licht indifferent, während die mit Stärkesyrup verfälschten Honige nach der Dialyse (d. h.

[34]) Nach einer freundl. privaten Mitteilung.

Digitized by Google

die auf dem Dialysator verbleibende Flüssigkeit) eine mehr oder weniger starke Rechtsdrehung besitzen.

Wenn dieses unterschiedliche Verhalten der Natur- und mit Stärkesyrup verfälschten Honige sich allgemein bestätigt, so wäre die Nachweisung der letzteren Verfälschungsweise eine eben so einfache als sichere.

f) Rohrzucker.

Eine Verfälschung des Honigs mit Rohrzucker läßt sich aus der Zucker-Bestimmung und Polarisation vor und nach der Inversion nachweisen, wobei jedoch bis zu 8—10 % Rohrzucker als im natürlichen Honig vorkommend anzunehmen sind.

Digitized by Google

Spiritus
und Erzeugnisse der Spiritusfabrikation.

A. Rohmaterialien.

I. Wasser.

Für das zur Spiritusfabrikation verwendete Wasser gilt im allgemeinen dasselbe wie für das zur Bierfabrikation verwendete Wasser; vergl. dort und über die „Untersuchung des Wassers" das weiter unten folgende Kapitel.

II. Stärkemehlhaltige Rohmaterialien.

1. Kartoffeln.

Über die Bestimmung des Wassers und der sonstigen Bestandteile vergl. unter Futtermittel S. 242 bzw. 251.

Hier ist noch besonders zu erwähnen die Bestimmung des Stärkemehles.

a) Auf chemischem Wege. 3 g der sehr fein gepulverten, lufttrocknen Substanz werden genau nach S. 232 behandelt.

Die in den Kartoffeln vorhandenen Mengen Zucker, Dextrin 2c. können hierbei vernachlässigt werden, weil sie durchweg nur einige Zehntelprocente (0,1—0,3 %) der natürlichen Kartoffel ausmachen. Bei den längere Zeit aufbewahrten und gefrorenen Kartoffeln kann die Menge an Zucker, Dextrin 2c. eine größere und solche werden, daß sie berücksichtigt zu werden verdient.

Alsdann werden 3—4 g der lufttrocknen Substanz oder auch etwa 20 g des natürlichen, feinzerriebenen Kartoffelbreies im Mörser mit kaltem Wasser angerieben, in ein Becherglas gespült, absetzen gelassen, filtriert und das Ausziehen mit Wasser so lange fortgesetzt, bis nichts mehr in Lösung geht (vergl. auch Markbestimmung in Zuckerrübe. S. 438).

In dem wässerigen Extrakt bestimmt man die löslichen Kohlehydrate wie im wässerigen Auszuge der Futtermittel S. 224.

b) Nach dem spezifischen Gewicht. Für technische Zwecke wird der Stärkemehlgehalt durchweg nur nach dem spezifischen Gewicht der Kartoffeln bestimmt, weil der Gehalt der Kartoffeln an Trockensubstanz und Stärke im

Digitized by Google

allgemeinen mit dem spez. Gewicht derselben steigt und fällt; dieses gilt wenigstens für die Trockensubstanz, während dieser nicht immer in demselben Verhältnis eine bestimmte Menge Stärke entspricht. Denn wie bei Zuckerrüben das Verhältnis von Zucker zu „Nichtzucker", so ist bei Kartoffeln je nach Boden, Kultur, Pflanzweite und Düngung das Verhältnis von Stärke zu „Nichtstärke" ein verschiedenes, so daß bei einem und demselben spez. Gewicht der Gehalt an Stärkemehl verschieden sein kann.

Für gewöhnlich wird aber das spez. Gewicht in der Praxis hinreichend genaue Anhaltepunkte liefern können.

Unter den Methoden zur Bestimmung des spez. Gewichtes seien hier erwähnt:

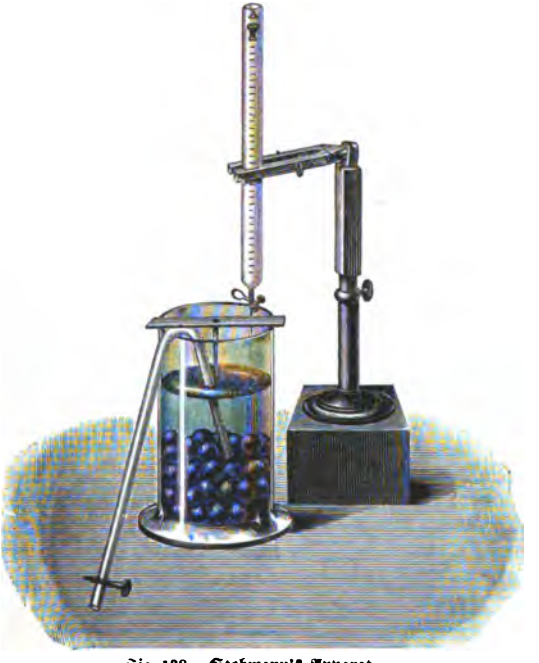


Fig. 138. Stohmann's Apparat.

α) Die Stohmann'sche Methode; diese ist in den Laboratorien vielfach üblich und beruht darauf, daß man das Volumen einer bestimmten Gewichtsmenge Kartoffeln ermittelt, woraus sich nach der Formel $s = \frac{g}{v}$ das spez. Gew. ergiebt (g = absolutes Gewicht, v = verdrängtes Volumen Wasser, s = spez. Gew.).

Der Stohmann'sche Apparat besteht aus einem auf Stellschrauben ruhenden, 3—5 l fassenden Glascylinder, auf welchem eine mit einer Metallspitze versehene Platte ruht.

Man läßt in den Cylinder zuerst mittelst größerer Gefäße, zuletzt durch langsames Zutropfen aus einer Bürette so viel Wasser fließen, daß sich die

Digitized by Google

Metallspitze und deren Spiegelbild genau berühren; dieser Punkt ist bei einiger Übung sehr scharf zu treffen, wenn dafür Sorge getragen wird, daß beim Ende des Wasserzufließens kein Schwanken des Wasserspiegels statthat.

Alsdann wägt man eine bestimmte Menge (vorher sorgfältig gereinigter und abgetrockneter) Kartoffeln ab, und giebt diese in den Cylinder, indem man mittelst des Hebers annähernd die Menge Wasser ausfließen läßt, als das Gewicht der angewendeten Kartoffeln beträgt; also wenn etwa 985 g oder 1040 g Kartoffeln abgewogen sein sollten, 1 l Wasser oder wenn das Gewicht der Kartoffeln 1555 oder 1463 g beträgt, 1,5 l Wasser.

Darauf bringt man die Kartoffeln vorsichtig, ohne daß Wasser verspritzt in den Cylinder, wodurch das noch rückständige Wasser bis nahe an die Metallspitze steigt; den noch fehlenden Rest läßt man aus der graduierten Bürette zufließen, bis sich die Spitze und ihr Spiegelbild wieder genau berühren. Indem man letztere Menge von der abgelassenen Menge Wasser abzieht, erfährt man die Menge des von den Kartoffeln verdrängten Wassers.

Angenommen, es sind abgewogen 1040 g Kartoffeln; aus dem Cylinder beim Einfüllen abgelassen 1000 cc (= 1 l), aus der Bürette wieder zugeflossen 71 cc, so beträgt die Menge des verdrängten Wassers 1000—71 = 929 cc, also das spez. Gewicht der Kartoffeln:

$$s = \frac{g}{v} = \frac{1040}{929} = 1{,}119,$$

welcher Zahl nach der Tabelle XIII am Schluß 28,0% Trockensubstanz und 22,2% Stärkemehl in den Kartoffeln entspricht.

Anm. Man kann auch die ohne Kartoffeln in den Cylinder bis zur Metallspitze gehende Wassermenge ein für allemal ermitteln und dann jedesmal diejenige Menge Wasser, welche nach Einfüllen der Kartoffeln bis zur Spitze erforderlich ist, ermitteln. Angenommen, die erstere Menge Wasser betrage 4025 cc, die letztere nach dem Einfüllen von 1517 g Kartoffeln 2668 cc, so haben die 1517 g Kartoffeln 4025—2668 = 1357 cc Wasser verdrängt, also spez. Gewicht derselben $= \frac{1517}{1357} = 1{,}118$, entsprechend 27,8% Trockensubstanz und 22,0% Stärke.

Es ist bei Anwendung dieser Methode darauf zu achten, daß die gereinigten Kartoffeln dieselbe Temperatur mit dem Wasser besitzen und daß keine Luftblasen an denselben beim Untertauchen unter Wasser haften bleiben; letztere können event. durch Hin- und Herbewegen des Hebers entfernt werden.

β) Die Methode von Fesca (Hurtzig, Reimann und anderen); diese beruht auf dem archimedischen Prinzip, daß ein jeder Körper beim Wägen unter Wasser so viel von seinem Gewicht verliert, als das Volumen der von ihm verdrängten Flüssigkeit beträgt.

Da nach dem metrischen Gewichtssystem 1 cc Wasser = 1 g ist, so erfährt man aus dem Gewichtsverlust einer bestimmten Gewichtsmenge eines Körpers unter Wasser in Grammen sein Volumen direkt in Cubikcentimetern.

Angenommen 1037 g Kartoffeln sollen unter Wasser nur 115 g wiegen, so haben sie an Gewicht verloren 1037—115 = 922 g = 922 cc, welches ihr Volumen ist; also:

$$s = \frac{g}{v} = \frac{1037}{922} = 1{,}124,$$

welchem spez. Gewicht 29,1% Trockensubstanz und 23,3% Stärke entspricht.

Digitized by Google

Bei der ältesten Kartoffelwage dieser Art von Fesca bringt man auf die Wageschale e ein 5 kg- oder 10 kg-Gewicht und stellt durch die Kartoffeln in der über Wasser befindlichen Wageschale f das Gleichgewicht her; man bringt alsdann die Kartoffeln in den unter Wasser befindlichen Korb g, der auch während des Wägens der Kartoffeln unter Wasser bleiben muß. Da die Kartoffeln jetzt weniger wiegen als das ursprüngliche Gewicht auf e, so legt man auf f so viel Gegengewichte, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Letztere Gewichte geben den Gewichtsverlust der Kartoffeln unter Wasser an, oder da Grammgewichte = Cubikcentimetern sind, ihr Volumen; indem man die Gewichte in f von denen auf e abzieht, erfährt man das Gewicht der Kartoffeln unter Wasser und berechnet aus diesen Zahlen wie oben das spez. Gewicht.

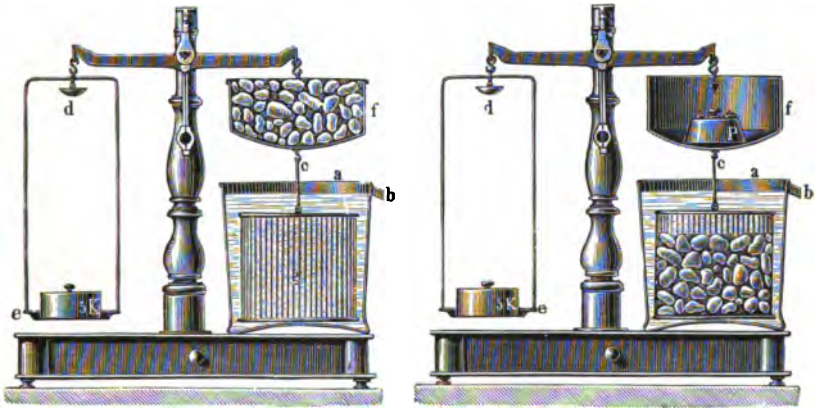


Fig. 139. Fesca's Waage.

Die Wägungen müssen in destilliertem oder doch Regenwasser von 17,5° C. ausgeführt werden; auch muß der Korb bei dem Wägen der Kartoffeln über Wasser und bei dem Wägen unter Wasser gleich tief in Wasser eintauchen. Dieses wird am einfachsten dadurch erreicht, daß man das Gefäß a stets mit Wasser gefüllt hält; das beim Einbringen der Kartoffeln in den untersten Korb überschüssig vorhandene Wasser läßt man entweder bei b oder auch durch einen am Boden befindlichen Hahn ausfließen. Die genaue Einstellung des ursprünglichen Gewichtes von 5 oder 10 kg kann durch Schnitte von Kartoffeln geschehen, dagegen dürfen naßfaule, erfrorene, kranke oder verdorbene, oder unreife, verschrumpfte oder stark gekeimte Kartoffeln nicht verwendet werden; die Tabellen gelten nur für gesunde Kartoffeln.

Die vielfach verwendeten Kartoffelwagen von Hurtzig, Reimann und anderen beruhen auf demselben Prinzip.

2. Getreidearten.

Als solche kommen in Deutschland vorwiegend Mais und Roggen in Betracht.

Über die Bestimmung des Stärkemehles in denselben vergl. S. 231 und S. 232. Es erübrigt hier noch die Extraktbestimmung nach Balling zu beschreiben[1]).

[1]) Vergl. M. Märcker: Handbuch d. Spiritusfabrikation 1886. 4te Aufl. S. 116.

Digitized by Google

50 g fein gemahlenes Getreide werden mit 500 cc Wasser unter fortwährendem Ersatz des verdunsteten Wassers bis zur vollständigen Verkleisterung — dauert ziemlich lange — gekocht, die Kleistermasse auf die Maischtemperatur von 60° C. abgekühlt, mit 100 cc eines klar filtrierten Malzextraktes — bereitet aus 100 g Grünmalz und 1 l Wasser — versetzt und 4—5 Stunden im Wasserbade bei 60° C. digeriert. Zum Digerieren eignet sich am besten der von Reischauer angegebene, von Soxhlet verbesserte Maischapparat mit Thermoregulator. — Nach dem Erkalten füllt man die Maische mit Wasser zu 1 l auf, filtriert und dampft entweder, um die Extraktmenge zu finden, 100 cc des klaren Filtrats in einer gewogenen Schale ein, trocknet bei 100° C. bis zur Constanz des Gewichtes und wägt zurück, oder man bestimmt saccharometrisch das spez. Gewicht der erhaltenen Maische bzw. ermittelt die Saccharometeranzeige mit dem Balling'schen Saccharometer. In beiden Fällen muß die in dem Malzaufguß zugesetzte Extraktmenge (bzw. Saccharometeranzeige) in Abzug gebracht werden. Vergl. Tabelle Nr. XI am Schluß.

Angenommen, die Saccharometeranzeige des in obiger Weise bereiteten Malzaufgußes von 100 cc betrage 5°, die von der auf 1000 cc (1 l) aufgefüllten Flüssigkeit 3,9°, so sind im Liter annähernd 39 g Extrakt enthalten; davon gehen die in 100 cc Malzaufguß zu 5° = 5 g gefundenen Mengen ab; es bleiben also aus 50 g Getreide 34 g Extrakt übrig oder pro 100 g Getreide $34 \times 2 = 68$ %; diese entsprechen annähernd $68 \times 0{,}9 = 61{,}2$ % gelöste Stärke.

III. Zuckerhaltige Rohmaterialien.

Als solches findet in Deutschland wohl nur die Melasse Verwendung. Über die Untersuchung von Zuckerrüben vergl. S. 431 und 433.

Die Melasse wird durchweg nur durch Spindelung mit dem Beaumé'schen Aräometer auf gährungsfähige Stoffe untersucht. Über die Vergleichung der Grade Beaumé mit Graden Balling-Brix vergl. Tabelle Nr. XII am Schluß. Diese Art Bestimmung ist aber sehr ungenau, weil die Melasse sehr dickflüssig ist und außer Luftblasen Verunreinigung aller Art enthält, welche die Spindelung des spez. Gewichtes sehr unsicher machen; wenngleich sich die Luftblasen durch schwaches Erwärmen und die Verunreinigungen durch geeignete Filtrationsmittel beseitigen lassen, so enthält die Melasse neben dem Zucker soviel „Nichtzucker" gelöst, daß die einfache Spindelung nicht den wirklichen Zuckergehalt auch nur annähernd angeben kann.

Aus dem Grunde läßt hier auch die optische Untersuchung oder die gewichtsanalytische Untersuchungsmethode im Stich; denn auf das Drehungsvermögen wirken außer Rohrzucker verschiedene andere optisch wirksame Substanzen der verschiedensten Art, und durch Behandlung der Melasse mit Salzsäure zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mit Fehling'scher Lösung werden neben Rohrzucker eine Reihe anderer Stoffe der Melasse in solche übergeführt, welche Fehling'sche Lösung ebenfalls reduzieren, so daß der Gehalt an Zucker nach dieser Methode zu hoch ausfallen muß.

Digitized by Google

Am besten bewährt sich hier die Bestimmung des Zuckers durch die Gährprobe.

100 g Melasse werden, wenn sie alkalisch reagiert, erst mit Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion versetzt, auf 1000 cc mit Wasser verdünnt, hiervon 100 cc (von 5—10 % Saccharometeranzeige) zur Austreibung der Kohlensäure gelinde erwärmt, dann mit 10—20 cc einer frisch ausgewaschenen, mit Wasser zu einem dünnen Brei aufgeschlemmten Brennereihefe versetzt und das Gemisch in ein Kölbchen gespült, welches mit einem 2 fach durchbohrten Pfropfen verschlossen wird; durch die eine Öffnung geht ein mit Chlorcalcium — oder mit conc. Schwefelsäure durchtänkten Bimssteinstückchen — gefülltes Aufsatzrohr, durch die andere führt ein gebogenes Glasrohr bis zum Boden der Flasche; letzteres wird am oberen Ende mit Kautschukschlauch und Quetschhahn geschlossen, während das Chlorcalciumrohr offen ist (vergl. S. 457 Fig. 137). Nachdem das Kölbchen beschickt und mit dem Aufsatz verschlossen ist, wird das Ganze gewogen und einige Zeit, d. h. so lange bei 25—30° C. stehen gelassen, bis das jedesmal nach dem Erkalten gewogene Kölbchen nebst Aufsatz keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Alsdann wird unter ganz gelindem Erwärmen und Umschütteln ein trockner Luftstrom durchgeleitet, das Ganze nach dem Erkalten nochmals gewogen und aus dem Gewichtsverlust (Kohlensäure) der Rohrzucker nach der Gleichung:

$$C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O = 4 CO_2 + 4 C_2 H_6 O$$

berechnet d. h. 1 Teil Kohlensäure entspricht 1,943 Teilen Rohrzucker oder, da nach Pasteur bei derartigen Versuchen nur 95—96 % des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure übergeführt werden, so multipliziert man die gefundene Menge Kohlensäure (d. h. Gewichtsverlust) rund mit 2, um die Menge Rohrzucker zu finden.

Oder man bestimmt in der rückständigen Flüssigkeit durch Destillation (siehe weiter unten) den Alkohol und berechnet aus dieser Menge durch Multiplikation mit 1,859 bzw. unter Berücksichtigung des obigen Verhältnisses mit 1,95 die entsprechende Menge Rohrzucker.

Enthält die Melasse, wie bisweilen vorkommt, freie flüchtige Fettsäuren, welche ebenso wie salpetrige Säure die Gährung beeinträchtigen, so versetzt man die Schlempe mit Schwefelsäure in geringem Überschuß und destilliert unter lebhaftem Kochen[2]) mit vorgelegtem Kühler etwa die Hälfte ab; man neutralisiert das Destillat alsdann mit Kalk- oder Barytwasser, fällt den Überschuß an Kalk oder Baryt durch Kohlensäure aus, kocht, filtriert, dampft das Filtrat in einem gewogenen Platinschälchen zu Trockne, wägt nach dem Trocknen bei 100° C., glüht über dem Gebläse, wägt den Rückstand und erfährt durch Abziehen des letzteren von dem ersten Rückstand die Menge der flüchtigen Säure.

Auf salpetrige Säure prüft man in bekannter Weise mit Jodkaliumstärkekleister unter Zutröpfeln von verdünnter Schwefelsäure.

---

[2]) Sollte die Melasse wegen ausgeschiedener Krystalle (Kaliumsulfat, Chlorkalium) stark stoßen, so filtriert man die Krystalle erst ab.

Digitized by Google

IV. Malz und V. Hefe.

Über die Untersuchung des Malzes (der Bestimmung des Extraktgehaltes, des Fermentivvermögens 2c.) sowie über Untersuchung der Hefe vergl. unter „Bier und seine Rohmaterialien".

VI. Untersuchung der süßen Maische.

a) Qualitative Prüfung.

1. Ermittelung des Verlaufes der Zuckerbildung.

Den Verlauf der Zuckerbildung in den Maischen verfolgt man in den Brennereien mit Jodlösung (Auflösung von 1 Teil Jod und 2 Teilen Jodkalium in so viel Wasser, daß die Flüssigkeit braunrot erscheint). Um das Reagens anzuwenden, muß man erst ein klares Filtrat darstellen, was in den Brennereien dadurch erreicht wird, daß man die Maische durch einen langen strumpfartigen, baumwollenen Beutel filtriert.

Auch muß die Maische vor dem Zusatz der Jodlösung abgekühlt sein; auf 10 Vol. Maischfiltrat nimmt man 1 Vol. Jodlösung.

Die verschiedenen Übergangsstufen der Stärke bis zu Maltose werden durch die Jodlösung wie folgt gefärbt:

Lösliche Stärke = blau,
Amylodextrin = violett,
Erythrodextrin = rot,
Achroodextrin und Maltose = farblos.

Eine Blaufärbung des Maischfiltrates bedeutet also, daß der Maischproceß noch nicht beendet oder total verunglückt ist, eine Rotfärbung, daß derselbe zwar begonnen, aber nicht normal verlaufen ist; das Ausbleiben einer Reaktion beweist dagegen den normalen Verlauf der Zuckerbildung.

2. Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke.

Man füllt einen Filtrierbeutel etwa zur Hälfte mit der Maische, preßt unter Zusammendrehen des Beutels kräftig ab, füllt den abgepreßten Anteil mit Wasser in einen hohen Cylinder und läßt absetzen. Die unaufgeschlossene Stärke setzt sich zu Boden und kann nach Abziehen der klaren Flüssigkeit vom Bodensatz, Anrühren des letzteren mit Wasser, Wiederabsetzenlassen 2c. durch Jodlösung nachgewiesen werden.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Bestimmung der unaufgeschlossenen Stärke.

1000 g Maische (bzw. 1 l, dessen Gewicht ermittelt wird) werden in eine 8—10 l fassende Flasche gebracht, mit Wasser fast voll gefüllt, tüchtig durchgeschüttelt und absetzen gelassen; nach etwa eintägigem Stehen wird die Flüssigkeit abgezogen und die Operation etwa 10 mal wiederholt, bis alle löslichen Stoffe (Maltose und Dextrin) entfernt sind. Während an-

[3]) Diese wie die ferneren Prüfungen durchweg nach M. Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation.

Digitized by Google

fangs 24 Stunden zum Absetzen notwendig sind, kann man später in 24 Stunden 3 mal abziehen. Der auf diese Weise ausgewaschene Rückstand wird auf ein Filter gebracht, hier weiter mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Bevor der Äther vollständig verdunstet ist, löst man den Rückstand vom Filter, läßt ihn nach dem Vortrocknen bei 70—80° C. lufttrocken werden und wägt ihn. Nach dem Pulverisieren — dasselbe muß sehr fein geschehen — wägt man einen aliquoten Teil des Rückstandes, etwa 3 g ab und bestimmt darin die Stärke nach S. 232, während in einem anderen Teil das Wasser durch vollständiges Austrocknen bei ca. 105° C. bestimmt wird (vergl. S. 242—245).

2. Bestimmung der Saccharometergrade, der Maltose und des Dextrins.

α) Ermittelung der Saccharometergrade. Die vorher abgekühlte Maische wird erst durch einen trockenen wollenen oder leinenen Spitzbeutel[4]) coliert und dann noch womöglich durch ein doppeltes trockenes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird mit dem Balling'schen Saccharometer untersucht, indem man die reine trockene Spindel langsam in das erst auf die Normaltemperatur (durchweg 17,5° C. für die Aräometer) gebrachte Filtrat senkt.

Das Balling'sche Saccharometer giebt direkt den Extraktgehalt in Procenten.

Man kann auch das spez. Gewicht der Maische mittelst des Pyknometers oder der Westphal'schen Wage bestimmen und in der Tabelle die dem spez. Gewicht entsprechenden Saccharometergrade suchen. (Vergl. Tabelle Nr. XI von Balling und für höhere Zuckerprocente von Brix Nr. XII). Die Grade Balling und Brix weichen nur wenig von einander ab; die geringen Abweichungen haben für die Praxis kaum eine Bedeutung.

Wenn das klare Maischfiltrat nicht die Normaltemperatur hat, so muß man eine der Temperaturabweichung entsprechende Korrektion anbringen.

Hierzu bedient man sich der folgenden, nach Steinheil's Messungen von Pohl berechneten Korrektionstabelle:

Spez. Gewichte bei 15,5° C.	Korrektion des spez. Gewichts für 1° C.	Saccharometer-Proc.	Korrektion der Saccharometer-Proc. für 1° C.	Spez. Gewichte bei 15,5° C.	Korrektion des spez. Gewichts für 1° C.	Saccharometer-Proc.	Korrektion der Saccharometer-Proc. für 1° C.
1,00406	0,000066	1	0,0163	1,04712	0,000091	11	0,0224
1,00818	0,000067	2	0,0166	1,05161	0,000095	12	0,0235
1,01234	0,000069	3	0,0170	1,05613	0,000100	13	0,0247
1,01655	0,000071	4	0,0175	1,06066	0,000106	14	0,0261
1,02080	0,000073	5	0,0180	1,06521	0,000112	15	0,0277
1,02510	0,000075	6	0,0185	1,06977	0,000120	16	0,0296
1,02943	0,000078	7	0,0192	1,07434	0,000130	17	0,0321
1,03380	0,000081	8	0,0199	1,07891	0,000145	18	0,0357
1,03821	0,000084	9	0,0207	1,08348	0,000165	19	0,0397
1,04265	0,000087	10	0,0215	1,08805	0,000188	20	0,0446

[4]) Um einer Verdunstung während des Filtrierens vorzubeugen, hat Delbrück einen besonderen Apparat vorgeschlagen, welcher aus 4 kupfernen Cylindern von je 10 cm Durchmesser und 45 cm Höhe besteht. In diese Cylinder werden die Filtrierbeutel eingehängt und während der Filtration mit kupfernen Deckeln verschlossen.

Digitized by Google

Angenommen die Saccharometeranzeige ist zu 20 Grad bei 30° C. gefunden und es soll dieselbe für 15,5° C. ermittelt werden.

Die Temperaturdifferenz ist 30 — 15,5 = 14,5°, also:

20° Saccharometer = 20 + (14,5 × 0,0446) = 20 + 0,647 = 20,65° korr. Saccharometer;

ferner 1,08805 spez. Gewicht = 1,08805 + (14,5 × 0,000188) = 1,08805 + 0,00270 = 1,09078 korr. spez. Gewicht.

β) Bestimmung der Maltose. 10 g süße Maische werden abgewogen, mit Wasser zu 250 cc verdünnt, hiervon 25 cc mit 50 cc Fehling'scher Kupferlösung 4 Minuten gekocht und nach S. 229 bzw. 230 weiter behandelt. Über die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge „Maltose" vergl. Tabelle Nr. V am Schluß.

Man kann die Maltose auch titrimetrisch nach Reischauer (vergl. S. 228) bestimmen, indem man von der vorstehend verdünnten Maische 5 cc anwendet und in 6 Probierröhrchen mit 1, 2, 3, 4, 5 und 6 cc Fehling'scher Lösung versetzt; es entsprechen:

	Maltose		Maltose
1 cc Fehling'sche Lösung	= 7,20 mg	4 cc Fehling'sche Lösung	= 29,32 mg
2 „ „ „	= 14,46 „	5 „ „ „	= 36,82 „
3 „ „ „	= 21,83 „	6 „ „ „	= 44,36 „

γ) Bestimmung des Dextrins. 50 g süße Maische werden in einem größeren Ausgußcylinder abgewogen, auf 250 cc verdünnt und gemischt.

Hiervon werden 50 cc mit ca. 150 cc Wasser und 15 cc Salzsäure (von 1,125 spez. Gewicht) versetzt, 2 Stunden lang in einem Wasserbade bei 100° C. erwärmt, die Säure mit Natronlauge neutralisiert und das Ganze nach dem Erkalten auf 500 cc gebracht. Hiervon dienen 25 cc zur Fällung mit 50 cc Fehling'scher Lösung nach S. 230.

Anm. Zur Erzielung genauer Resultate versetzt man die 25 cc invertierte Lösung behufs Ausfällung von Phosphaten ꝛc. vorher mit 2—3 cc Bleiessig, filtriert, beseitigt das überschüssige Blei durch Schwefelsäure, filtriert, neutralisiert wieder mit Natronlauge und fällt dann erst mit Fehling'scher Lösung.

Bei Berechnung des Dextringehaltes führt man die gefundene Menge Maltose durch Multiplikation mit $^{20}/_{19} = 1{,}053$ auf Dextrose zurück, zieht diese von der Gesamtdextrose ab und multipliziert den Rest mit 0,9; sind also z. B. 12% Maltose und 18% Dextrose gefunden, so ist Dextringehalt = [18 − (12 × 1,053)] × 0,9 = 4,83%, also Summe der vergährbaren Stoffe 12 + 4,83 = 16,83%.

Von 100 vergährbaren Stoffen sind daher 71,3% Maltose; es ist dieses das Verhältnis von Maltose : Dextrin (M : D); im allgemeinen enthalten die Maischen 70—80% Maltose, 20—30% Dextrin.

3. Berechnung des Reinheitsquotienten.

Wenn wie vorstehend 20,65° Saccharometeranzeige = S, 16,83% vergährbare Stoffe (Maltose + Dextrin) = D gefunden sind, so berechnet sich der Reinheitsquotient Q nach der Formel:

Digitized by Google

$$Q = \frac{D \times 100}{S}, \text{ also } \frac{16{,}83 \times 100}{20{,}65} = 81{,}50\,\%$$

oder auf Dextrosewert (in diesem Falle D = 18) zurückgeführt

$$Q = \frac{18 \times 100}{20{,}65} = 87{,}16\,\%.$$

Der Dextrosequotient ist selbstverständlich immer höher; der erste auf Maltose + Dextrin berechnete der wirkliche Reinheitsquotient.

4. Berechnung des Trebervolumens, der aufgeschlossenen und nicht aufgeschlossenen Stärke[5]).

Wiegt 1 l Maische	= 1086,4 g
das Unlösliche (Treber) von 1 l Maische	= 52,2 „
so wiegt das Lösliche in 1 l . . .	1034,2 „

Wird letztere Zahl durch das spez. Gewicht des Maischfiltrats z. B. 1,0813 dividiert, so erhält man das Volumen des Flüssigen, also $\frac{1034{,}2}{1{,}0813} = 956{,}4$ cc; dann ist das Volumen des Unlöslichen (Treber) = 43,6 cc. Wenn ferner der unlösliche Rückstand nach b, 1 S. 478 = 12,77 % Stärke ergeben hat, das Maischfiltrat 132,48 g Maltose und 26,13 g Dextrin, so enthält 1 l Maische:

$$\text{unaufgeschlossene Stärke} = \frac{12{,}77 \times 52{,}2}{100} = 6{,}66 \text{ g}$$

und 1 l Maischfiltrat:

aufgeschlossene Stärke = 132,48 × 0,95 + 26,13 = 151,98 g.

Im letzteren Falle muß die Maltose durch Multiplikation mit 0,95 auf den Stärkewert zurückgeführt werden.

Da 1 l Maische 956,4 cc Flüssiges (Filtrat) enthält, so ergiebt sich die aufgeschlossene Stärke pro 1 l Maische zu $\frac{956{,}4 \times 151{,}98}{1000} = 145{,}33$ g.

Von der Gesamtstärke 145,33 + 6,66 = 151,99 g pro 1 l Maische sind daher $\frac{6{,}66 \times 100}{151{,}99} = 4{,}38\,\%$ unaufgeschlossen geblieben.

VII. Untersuchung der vergohrenen Maische.

Für die Untersuchung der vergohrenen Maische ist noch mehr als für die der süßen Maische zu beachten, daß beim Filtrieren jede Concentrationsveränderung durch Verdunstung vermieden wird (vergl. hierüber und über sonstige zu beachtende Maßregeln S. 479).

1. Prüfung auf Diastase.

Da die Diastase der süßen Maische, welche wirksam aus dem Zuckerbildungsprozeß hervorgegangen sein muß, während der Gährung eine Nach-

[5]) Vergl. E. Wein: Agrik.-chem. Analyse 1889. S. 129.

Digitized by Google

wirkung auf das Dextrin auszuüben hat, so ist die Bestimmung derselben sehr wichtig, besonders aber dann, wenn eine mangelhafte Vergährung stattgefunden hat.

M. Märcker verfährt (l. c.) wie folgt:

100 cc klares Maischfiltrat werden mit 10 cc dünnem Stärkekleister — erhalten durch Verkleistern von 1 g Stärke mit 100 cc Wasser — versetzt und $^1/_2$ Stunde auf 60° C. erwärmt. Ist noch hinreichende, wirksame Diastase vorhanden, so darf die nach dieser Zeit mit Jodlösung (siehe oben S. 478) angestellte Prüfung keine Blaufärbung mehr geben.

Lintner schlägt folgendes Verfahren vor:

Einige Körner Guajakharz werden mit absol. Alkohol übergossen; auf 1—2 cc dieser stets frisch bereiteten Lösung setzt man einige Tropfen käufliches Wasserstoffsuperoxyd, indem man eine etwa entstandene Trübung durch Zusatz von Alkohol aufhebt. Zu dieser Lösung giebt man tropfenweise klares und ungekochtes Maischfiltrat. Enthält letzteres wirksame Diastase, so tritt sofort oder doch innerhalb weniger Minuten eine intensive Blaufärbung ein; 0,1 g Diastase auf 200 cc Wasser giebt diese Reaktion sofort, andere Fermente wie Pepsin, Invertin dagegen nicht.

2. Bestimmung der Maltose.

200 cc Maischfiltrat werden in einem $^1/_4$ l-Kolben mit 2—3 cc Bleiessig und einigen Cubikcentimetern einer verdünnten Phosphorsäurelösung versetzt, auf 250 cc aufgefüllt, gemischt, filtriert und vom Filtrat 50 cc in einem $^1/_4$ l-Kolben abgemessen; man versetzt diese erst zur Ausfällung des überschüssigen Bleies mit 5 %iger Schwefelsäure im geringen Überschuß, füllt auf 250 cc auf, filtriert und bestimmt in 25 cc hiervon = 4 cc des ursprünglichen Maischfiltrats nach vorheriger Neutralisation der Schwefelsäure die Maltose nach S. 230.

3. Bestimmung des Dextrins.

200 cc Maischfiltrat werden mit 10 cc Salzsäure von 1,125 spez. Gew. durch 3stündiges Erwärmen im kochenden Wasserbade invertiert und dann wie bei süßer Maische S. 480 weiter behandelt.

4. Saccharometrische Prüfung; Bestimmung des Vergährungsgrades.

Die Saccharometer-Anzeige ist für die vergohrene Maische noch viel unzuverlässiger, als für die süße, weil in derselben das Verhältnis von nichtzuckerartigen Stoffen zu Zucker ein noch größeres ist, und weil sich ferner während der Gährung außer Alkohol noch allerlei Nebenprodukte (wie Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure, Glycerin 2c.) bilden, welche die Saccharometer-Anzeige fehlerhaft beeinflussen.

Um den Einfluß des Alkohols aufzuheben, kann man 200 g des Maischfiltrats durch Kochen im Wasserbade von Alkohol befreien, nach dem Erkalten wieder auf das gleiche Gewicht bringen und das entgeistete, auf 17,5° C. temperierte Maischfiltrat mit dem Balling'schen Saccharometer bzw. mit der Westphal'schen Wage oder dem Pyknometer auf spez. Gewicht prüfen und die letzterem entsprechenden Extraktprocente in Tabelle Nr. XI am Schluß nachschlagen.

Digitized by Google

Man kann aber auch den fehlerhaften Einfluß des Alkohols durch Rechnung eliminieren, wenn man den scheinbaren Vergährungsgrad (Saccharometergrade des alkoholhaltigen Maischfiltrats) und den Alkoholgehalt der Maische ermittelt.

Wenn nämlich:

S = spez. Gewicht der alkoholfrei gedachten Maische,
S_1 = spez. Gewicht der alkoholhaltigen Maische,
s = spez. Gewicht einer Mischung von Alkohol und Wasser von der Stärke des Alkoholgehaltes der Maische ist,

so erhält man folgende Gleichung:

$$S = S_1 + (1 - s)$$

Ist z. B. $S_1 = 1{,}006$ (oder 1,5° Sacchar.), $s = 0{,}9866$ (oder 10 Vol.-Proc. Alkohol), so ist

$S = 1{,}006 + (1 - 0{,}9866) = 1{,}0194$ oder 4,85° Saccharometer (nach Balling's Extrakttabelle Nr. XI am Schluß).

Die folgende Tabelle enthält die nach dieser Formel berechneten Werte der wirklichen Vergährung aus der beobachteten scheinbaren Vergährung bei verschiedenem Alkoholgehalt des Filtrats der vergohrenen Maische:

Scheinbare Vergährung	Wirkliche Vergährung bei einem Alkoholgehalt der vergohrenen Maische von:							
	7 Vol. %	8 Vol. %	9 Vol. %	10 Vol. %	11 Vol. %	12 Vol. %	13 Vol. %	14 Vol. %
0,4	2,85	3,15	3,45	3,75	4,05	4,33	4,60	4,88
0,6	3,05	3,35	3,65	3,95	4,25	4,53	4,80	5,08
0,8	3,25	3,55	3,85	4,15	4,45	4,73	5,00	5,28
1,0	3,45	3,75	4,05	4,35	4,65	4,93	5,20	5,48
1,2	3,65	3,95	4,25	4,55	4,85	5,13	5,40	5,68
1,4	3,85	4,15	4,45	4,75	5,05	5,33	5,60	5,88
1,6	4,05	4,35	4,65	4,95	5,25	5,53	5,80	6,07
1,8	4,25	4,55	4,85	5,15	5,45	5,73	6,00	6,27
2,0	4,45	4,75	5,05	5,35	5,65	5,93	6,20	6,46
2,2	4,65	4,95	5,25	5,55	5,85	6,12	6,39	6,66
2,4	4,85	5,15	5,45	5,75	6,05	6,32	6,58	6,85
2,6	5,05	5,35	5,65	5,95	6,24	6,51	6,78	7,05
2,8	5,25	5,55	5,85	6,15	6,44	6,71	6,98	7,24
3,0	5,45	5,75	6,05	6,34	6,63	6,90	7,17	7,44
3,2	5,65	5,95	6,24	6,54	6,83	7,10	7,37	7,63
3,4	5,85	6,15	6,44	6,73	7,02	7,30	7,56	7 83
3,6	6,05	6,34	6,63	6,93	7,22	7,49	7,76	8,02
3,8	6,24	6,54	6,83	7,12	7,41	7,68	7,95	8,22
4,0	6,44	6,73	7,02	7,32	7,61	7,88	8,15	8,41
4,2	6,63	6,93	7,22	7,51	7,80	8,07	8,34	8,61
4,4	6,83	7,12	7,41	7,71	8,00	8,27	8,54	8,80
4,6	7,02	7,32	7,61	7,90	8,20	8,46	8,73	9,00
4,8	7,22	7,51	7,80	8,10	8,40	8,66	8,93	9,20
5,0	7,41	7,70	8,00	8,30	8,58	8,85	9,12	9,39

Beispiel: Wenn die Saccharometer-Anzeige der süßen Maische und Hefe = 21,5°, die der vergohrenen Maische = 2,27°, ferner die Alkohol-

Digitized by Google

ausbeute 9,5 % ergeben hat, so ist die wirkliche Vergährung nach der Tabelle = 5,4 abzulesen; folglich beträgt die der Vergährung anheimgefallene Zuckermenge 21,5—5,4 = 16,1 %.

Die einzelnen Maischen verhalten sich aber nach M. Märcker sehr verschieden. Die Kartoffelmaische enthält verhältnismäßig viel nichtzuckerartige unvergährbare Stoffe gegenüber dem Zucker; hier entspricht die Saccharometer-Anzeige der vergohrenen Maische ziemlich ihrem Gehalt an gährungsfähigen Kohlehydraten, weil durch die vielen nichtzuckerartigen Stoffe die Saccharometer-Anzeige ungefähr um so viel erhöht wird, als sie durch den Alkoholgehalt erniedrigt wird. Bei Maismaischen ist dieses wieder anders, weil sie einen größeren Reinheitsquotienten d. h. mehr Zucker im Verhältniß zum Nichtzucker enthalten, als Kartoffelmaischen.

5. Bestimmung der Säure.

20 cc vergohrenes Maischfiltrat werden mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge unter Tüpfeln auf Lackmuspapier titriert.

1 cc $^1/_{10}$ Normalnatronlauge = 0,009 g Milchsäure.

Man pflegt auch wohl die für 20 cc Maischfiltrat verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Normalalkali als Säure-Grade auszudrücken.

Die Säure der vergohrenen Maische rührt zum Teil von der zugesetzten Hefe her; mitunter wird der Maische auch, um eine reinere Gährung und mehr Ausbeute zu erzielen, „Schwefelsäure" als solche zugesetzt. Über den Nachweis dieser vergl. S. 249 No. 4. Neuerdings wird für den Zweck nach Effront's-Vorschlage Fluorwasserstoffsäure (oder Fluornatrium bzw. Fluorammonium, 6,0 g des letzteren pro 1 hl Maische) als am wirksamsten empfohlen. Eine nachteilige Wirkung bei der Verfütterung wurde von dem geringen Fluorgehalte der Schlempe bis jetzt nicht beobachtet.

6. Bestimmung des Alkohols in der vergohrenen Maische.

a) Durch Destillation. 200 cc Maische oder Maischfiltrat[6]) werden in einen Kolben von ca. 400 cc Inhalt gefüllt und unter Verbindung mit einem Kühlgefäß (vergl. Fig. 140 S. 485) in ein 100 cc-Kölbchen abdestilliert, bis ungefähr 100 cc Destillat übergegangen sind.

Nachdem das Destillat auf die Normaltemperatur 15,5° C gebracht ist, ermittelt man das spez. Gewicht desselben entweder mittelst des Pyknometers, der Westphal'schen Wage oder eines genauen Alkohol-Aräometers. Die Spindeln des letzteren müssen so klein sein, daß sie in 100 cc noch bequem schwimmen; die Länge der Skala für 1 % soll mindestens 10 mm betragen, auf jeder Spindel sich nur etwa 3 % befinden und jedes Procent in $^1/_5$ geteilt sein.

Über die dem spez. Gewicht entsprechenden Alkohol-Procente vergl. Tabelle Nr. XV und XVI am Schluß. Die gefundenen Alkohol-Procente müssen bei Anwendung von 200 cc durch 2 dividiert werden.

---

[6]) Man verwendet meistens Maischfiltrat und bringt für den Trebergehalt eine entsprechende Korrektion an; letztere fällt aber unsicher aus, weshalb sich empfiehlt, natürliche Maische zu nehmen. Das Überschäumen kann man nach M. Märcker durch Zusatz von einem Stückchen Paraffin vermeiden.

Digitized by Google

Verdünnt man die 100 cc Destillat auf 200 cc und spindelt die letzteren oder ermittelt man hiervon das spez. Gewicht, so entsprechen die gefundenen Alkohol-Procente direkt der ursprünglichen Maische.

b) Indirekte Alkoholbestimmung aus der Differenz im spez. Gewicht der alkoholhaltigen und alkoholfreien Maischflüssigkeit.

Wenn man die alkoholhaltige Maische durch Kochen von Alkokol befreit und letzteren durch ein gleiches Gewicht Wasser ersetzt, so wird das spez. Gewicht der Maische in demselben Verhältnis erhöht, als dasjenige eines Gemisches von Alkohol und Wasser (mit gleichem Alkoholgehalt).

Man kann daher aus dem spez. Gewicht vor und nach dem Kochen der Maische auf deren Alkohol schließen.

Fig. 140. Destillationsapparat für Alkohol.

Ist S = spez. Gewicht der Maische vor dem Kochen,
S_1 = " " " " nach dem Kochen,
1 = " " des Wassers,

so verhält sich $S_1 : S = 1 : x$

$$\text{oder } x = \frac{S \times 1}{S_1}$$

$$\text{oder } x = 1 - (S_1 - S).$$

Man ermittelt daher das spez. Gewicht des durch wiederholtes Schütteln in einer geräumigen Flasche von Kohlensäure befreiten und auf 15,5° C. temperierten Maischfiltrats (etwa 200 g), kocht dieses auf die Hälfte ein, läßt erkalten, füllt mit Wasser bei 15,5° C. wieder bis zu 200 g auf und ermittelt das spez. Gewicht dieser entgeisteten Flüssigkeit.

Ist $S = 1{,}008$ (vor dem Kochen),
$S_1 = 1{,}024$ (nach dem Kochen),

so ergiebt sich:

$$x = \frac{1{,}008 \times 1}{1{,}024} = 0{,}9844 \text{ oder } x = 1 - (1{,}024 - 1{,}008) = 0{,}9844.$$

Digitized by Google

Eine alkoholische wässerige Flüssigkeit von 0,9844 enthält aber nach Tabelle Nr. XV am Schluß = 9,79 Gewichtsprocente oder 12,13 Volumprocente Alkohol.

Soviel Alkohol enthält also das Maischfiltrat; um den der ursprünglichen treberhaltigen Maische zu finden, muß das Treber-Volumen berücksichtigt werden. Sind wie oben S. 481 pro 1 l Maische 43,6 cc Treber und 956,4 cc Maischfiltrat gefunden, so ist der Alkoholgehalt der ursprünglichen Maische $\frac{956{,}4 \times 9{,}79}{1000} = 9{,}36$ Gewichtsprocent. Die sonstigen Alkoholbestimmungsmethoden kommen bei Maische nicht in Betracht.

VIII. Untersuchung der Schlempe.

Über die Untersuchung der Schlempe vergl. unter „Futtermittel" S. 248. M. Märcker hat in seinem Handbuch der Spiritusfabrikation ein Verfahren angegeben, wie man je nach der Ausbeute an Alkohol die Zusammensetzung der Schlempe aus der verwendeten Menge Rohmaterial berechnen kann. Hierbei geht er von der Annahme aus, daß mit Ausnahme des Stärkemehles alle anderen Bestandteile des Rohmaterials in die Schlempe übergehen und daß für die sonstigen aus der Stärke entstehenden Gährungsnebenprodukte je nach Maßgabe der pro 1 kg Stärke erhaltenen Alkoholausbeute eine Korrektion anzubringen ist 2c.

Die Zusammensetzung der Kartoffel kann bis auf den Gehalt an Stärkemehl, der jedes Mal zu ermitteln ist, als ziemlich constant angesehen werden; M. Märcker legt für diese und die Gerste folgende Durchschnittszusammensetzung zu Grunde:

	Wasser	Nh-Substanz	Fett	Stärkemehl	Unvergährbare Extraktstoffe	Holzfaser	Asche
	%	%	%	%	%	%	%
Kartoffeln	—[7])	2,2	0,2	x	0,7	0,7	1,1
Gerste	14,3	10,0	2,3	60,0	3,4	8,5	1,5

Die Vergährung der Stärke fällt verschieden aus; man kann annehmen, daß in Maischen, welche mit ca. 20 % Saccharometer angestellt wurden, von 100 Teilen der in den Maischmaterialien enthaltenen Stärke unvergohren bleiben:

bei guter Vergährung bis auf 1,0—1,5° Saccharometer = 15 %
bei mittlerer Vergährung bis auf 1,5—2,0° „ = 25 %
bei schlechter Vergährung bis auf 2,0—4,0° „ = 30 %

Da aber ferner ein Teil der Stärke während der Gährung in Nebenprodukte (Milchsäure, Essigsäure 2c.) umgewandelt wird, so empfiehlt sich, die unvergohren gebliebenen Kohlehydrate nach Maßgabe der pro 1 kg Stärkemehl erhaltenen Alkoholausbeute zu berechnen, gleichzeitig aber eine Korrektion für den Nährwert der Nebenprodukte aufzunehmen.

Es gehen von 100 Teilen eingemaischtem Stärkemehl in die Schlempe über:

[7]) Der Wassergehalt der Kartoffeln wird je nach dem Stärkemehlgehalt verschieden angenommen; ist also bei 20,0 % Stärke = 75,1 %.

Digitized by Google

wenn pro 1 kg Stärkemehl gezogen wurden		
60	Literprocente	= 10 Teile
55	"	= 15 "
50	"	= 20 "

Ferner kann man annehmen, daß von 1000 l Maischraum gewonnen werden: bei einem vollkommenen Destillationsapparat 1100 l, bei einem weniger vollkommenen 1300 l Schlempe.

Auf Grund dieser Voraussetzungen giebt Märcker folgendes Beispiel zur Berechnung der Zusammensetzung der Schlempe:

Auf einen Maischraum von 4000 l seien 3000 kg Kartoffeln gemaischt; dieselben sollen einen Stärkemehlgehalt von 20% ergeben haben. Auf 100 kg Kartoffeln seien 4 kg Gerste zum Malz und zur Hefe verwendet; vom kg Stärkemehl habe man 55 l-% gezogen, es sind demnach 15% des eingemaischten Stärkemehles unvergohren in die Schlempe übergegangen. Der Destillierapparat sei zwar nicht von der allerbesten, aber immerhin doch guter Konstruktion, wonach man annehmen würde, daß 1000 l Maischraum 1200 l Schlempe geben.

Nach den oben mitgeteilten Zahlen für die Zusammensetzung von Kartoffeln und Gerste erhalten wir folgende Übersicht:

	Stickstoff	Fett	Stärkemehl	N-fr. Extraktstoffe	Holzfaser	Mineralstoffe
3000 kg Kartoffeln enthalten	66,0	6,0	600	21,0	21,0	33,0 kg
120 kg Gerste enthalten	12,0	2,8	76,1	—	10,2	1,8 "
Summa eingemaischt	78,0	8,8	676,1	21,0	31,2	34,8 kg

Da alle Bestandteile mit Ausnahme des Stärkemehles in ihrer Menge unverändert in die Schlempe übergehen und nach obigen Annahmen bei einer Ausbeute von 55 l-% 85% des Stärkemehles zerstört werden, so enthalten 4800 l Schlempe aus obigen 4000 l Maische folgende Mengen von Nährstoffen:

Stickstoff	Fett	Stärkemehl	N-fr. Extraktstoffe	Holzfaser	Mineralstoffe
78,0	8,8	101,4	21,0	31,2	34,8 kg
		122,4			

Die einfachste Berechnung ist nun die, daß, wenn die Schlempe gleichmäßig auf die Kopfzahl eines Kuhstalles ꝛc. verteilt wird, man mit der Kopfzahl in obige absolute Nährstoffmengen dividiert. Wenn z. B. 80 Stück Großvieh an obigem Schlempequantum participiert hätten, so würden pro Haupt folgende Nährstoffmengen in Form von Schlempe verabreicht worden sein:

Stickstoffhaltige Stoffe	0,975 kg
Stickstofffreie Extraktstoffe	1,530 "
Fett	0,410 "
Holzfaser	0,390 "
Mineralstoffe	0,435 "
Summa der Trockensubstanz	3,440 kg

Wenn man es für bequemer hält, die Nährstoffmengen pro 100 l zu berechnen, so würde man, auf 4800 l Schlempe bezogen, folgende Zahlen erhalten.

100 l Schlempe enthalten:

Stickstoffhaltige Stoffe	1,63 kg
Stickstofffreie Extraktstoffe	2,65 "
Fett	0,18 "
Holzfaser	0,65 "
Mineralstoffe	0,77 "
Summa der Trockensubstanz	5,78 kg

Digitized by Google

IX. Anhaltepunkte zur Beurteilung des Brennereibetriebes.

Aus der zur Einmaischung gelangenden Menge Stärkemehl wird in der Praxis selbstverständlich nicht die theoretisch mögliche Menge Alkohol gewonnen, weil der Betrieb mit verschiedenen, zum Teil unvermeidlichen Verlusten verbunden ist. Die stetige Untersuchung der Rohmaterialien, Zwischen- und Endprodukte soll Aufschluß geben, wie hoch die Ausbeute ist, bzw. ob sich die Verluste innerhalb der zulässigen Grenzen bewegen. Um zu beurteilen, ob der Betrieb ein regelmäßiger war, giebt M. Märcker (l. c.) folgende Anhaltepunkte:

1. Die beim Dämpfen nicht aufgeschlossene und daher der Einwirkung der Diastase sich entziehende Menge Stärke beträgt:

bei gutem	mittlerem	schlechtem Betriebe
1,5%,	3,0%,	4,5%.

2. Von der eingemaischten und in gährungsfähige Substanz umgewandelten Stärke bleiben unvergohren:

3,9%	6,8%	11,5%.

3. In Nebenprodukte werden übergeführt und durch Verdunsten von Alkohol gehen verloren:

9,5%,	13,5%,	16,8%.

4. Also Summen der Verluste:

14,9%	23,3%	32,8%,

also werden in Alkohol übergeführt

85,1%	76,7%	67,2%.

Man erhält pro 1 kg Stärkemehl:

60,5	55,0	48,0

Literprocente Alkohol.

Spiritus, Branntwein und Liqueure.

Die verschiedenen Sprit-, Branntwein- (Cognac, Rum, Arrak) und Liqueur-Sorten werden in mehr oder weniger gleicher Weise untersucht. Nur bezüglich des Extraktes bedürfen die Liqueure einer eingehenderen Prüfung.

1. Bestimmung des spez. Gewichtes.

Das spez. Gewicht wird wie üblich mit dem Pyknometer S. 358 oder der Westphal'schen Wage S. 359 bestimmt.

Bei den Spritsorten und bei Branntweinen, die nur aus Alkohol und Wasser bestehen, erfährt man aus dem spez. Gewicht gleich annähernd den Alkoholgehalt.

2. Bestimmung des Alkohols.

Bei reinen alkoholhaltigen Flüssigkeiten, welche nur aus Mischungen von Wasser und Alkohol bestehen, wird der Gehalt an Alkohol in Volumprocenten am einfachsten

a) mit dem von der Normal-Aichungskommission kontrollierten Normalalkoholometer bestimmt.

Digitized by Google

Die Alkoholometer sind Aräometer (Densimeter), welche statt des spez. Gewichtes des zu untersuchenden Weingeistes den dazu gehörigen Alkoholgehalt in Volumprocenten direct anzeigen.

Es giebt solche für Flüssigkeiten von 0—60, 50—100 % Alkohol 2c. Für die Ausführung der Bestimmung ist zu beachten, daß die Flüssigkeit und Instrumente die Temperatur des Untersuchungsortes haben und Gefäße wie Spindel äußerst rein und trocken sind.

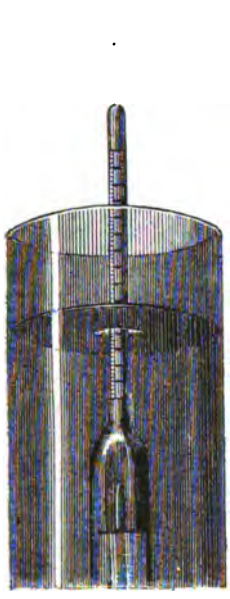


Fig. 141.

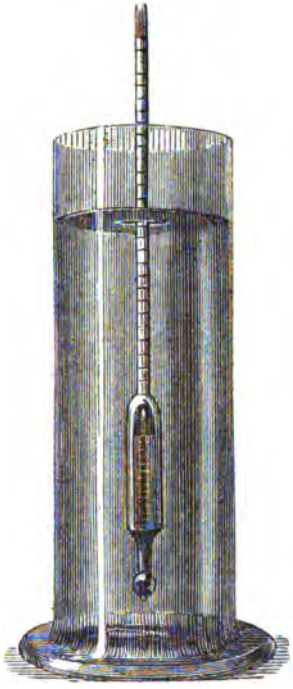


Fig. 143.

Fig. 142.

Die Mischung, deren scheinbare Stärke mit dem Alkoholometer ermittelt werden soll, wird in ein Standgefäß gefüllt, dessen Durchmesser mindestens 2 mal so groß ist, als der größte Durchmesser des zur Anwendung kommenden Instrumentes, und dessen Wände möglichst durchsichtig und schlierenfrei sind.

Das Standglas wird mit dem zu prüfenden Spiritus soweit angefüllt, daß nach dem Eintauchen des Alkoholometers der Flüssigkeitsspiegel noch mehrere Centimeter unterhalb des Glasrandes steht. Nach Durchrührung der Füllung wird das Standglas auf einer Tischplatte fest aufgestellt, hierauf das Instrument langsam eingesenkt und zwar so, daß eine Benetzung der Spindel oberhalb der Stelle, bei welcher die definitive Einstellung eintritt, womöglich nicht stattfindet, oder daß wenigstens jedes irgend erhebliche Auf- und Niederschwanken der Spindel um die Gleichgewichtslage vermieden wird. Nachdem sodann das Instrument ½ bis 1 Minute, und zwar bei schwächerem Spiritus länger als bei stärkerem, sich selbst überlassen worden ist, wird die Alkoholometerskala in der mittelst obenstehender Figuren veranschaulichten Weise abgelesen:

Digitized by Google

Es wird diejenige Linie aufgesucht, in welcher der Flüssigkeitsspiegel die Einteilungsfläche der Spindel schneidet. Mit hinreichender Genauigkeit erreicht man dies, wenn man das Auge bei aufrechter Stellung des Kopfes dicht unterhalb des Flüssigkeitsspiegels so hält, daß man die, bei tieferer Augenstellung (siehe Figur 141) länglich-rund erscheinende Grundfläche der um die Spindel sich bildenden Flüssigkeitserhöhung zu einer nahezu geraden Linie sich zusammendrängen sieht. Fig. 143 zeigt die Flüssigkeitserhöhung als grade Linie, Fig. 141 dieselbe von unten gesehen als länglich runde Fläche, Fig. 142 von oben gesehen als wirkliche Erhöhung.

Die Stellung des Kopfes ist gerade so zu wählen, daß diese Ablesungslinie in der mittelst Fig. 143 erläuterten Weise noch dicht unter dem dem Auge zugekehrten Rande des Flüssigkeitsspiegels sichtbar bleibt und sich scharf von der Alkoholometerskala abhebt.

Der Procentwert des der Ablesungslinie zunächst liegenden Skalenstriches kann bei gewöhnlichen Ermittelungen als die Angabe des Alkoholometers gelten. Bei genaueren Ermittelungen hat man den Zwischenraum zwischen der Ablesungslinie und dem zunächst darunter liegenden Skalenstrich mit dem Skalenintervall unterhalb dieses Striches zu vergleichen und den hiernach in Procentteilen abgeschätzten Betrag jenes Zwischenraumes zu dem Procentwerte des zunächst unter der Ablesungslinie liegenden Skalenstriches hinzuzufügen.

Unmittelbar auf die Alkoholometer-Ablesung folgt die Ablesung des Thermometers. Man erfährt auf diese Weise die zu der betreffenden Temperatur der Flüssigkeit gehörige „scheinbare Stärke" an Alkohol. Diese ist nur bei einer bestimmten Temperatur gleich der wahren Stärke, nämlich bei $12^4/_9{}^0$ R. ($= 15{,}5^0$ C. $= 60^0$ F.), denn die geaichten Alkoholometer geben nur bei dieser Normaltemperatur ($12^4/_9{}^0$ R.) die „wahre Alkoholstärke in Volumprocenten" (Vol.-Proc. nach Tralles) an; die bei anderen Temperaturen gefundenen scheinbaren Spiritusstärken sind, da die Dichtigkeit einer Mischung aus Alkohol und Wasser bei steigender Temperatur abnimmt und zwar in stärkerem Maße, als das Volumen des gläsernen Alkoholometers bei steigender Temperatur zunimmt, bei Temperaturen über $+ 12^4/_9{}^0$ R. größer, bei Temperaturen unter $+ 12^4/_9{}^0$ R. kleiner als die wahre Spiritusstärke.

Man hat daher, wie gesagt, außer dem Stand der Spindel in der alkoholischen Flüssigkeit auch noch die Temperatur derselben an dem am unteren Ende befindlichen Thermometer abzulesen, indem man das Auge in gleicher Höhe mit dem Ende der Quecksilbersäule hält.

Den geaichten Normalalkoholometern sind gleichzeitig Reduktionstabellen beigefügt, aus welchen die den einzelnen Temperaturen und Graden entsprechende wahre Spiritusstärke direkt abgelesen werden kann. Es sei daher auf diese Tabellen verwiesen.

Sind die alkoholischen Flüssigkeitsmengen nur gering, um eine Messung mit dem Alkoholometer vornehmen zu können, so muß man das spezifische Gewicht mit dem Pyknometer (S. 358) oder der Westphal'schen Wage (S. 359) ermitteln und die dem spez. Gewicht entsprechenden Alkoholprocente nach der Tabelle Nr. XV am Schluß ablesen.

b) Bestimmung des Alkohols durch Destillation.

Wenn die alkoholhaltigen Flüssigkeiten außer Alkohol und Wasser noch andere Stoffe enthalten, so ist eine Bestimmung des Alkohols mit den

Digitized by Google

Alkoholometern nicht möglich. Es wird dann der Alkoholgehalt am zuverlässigsten wie bei Maische S. 485 durch Destillation bestimmt.

Man ermittelt zunächst das spez. Gewicht der alkoholischen Flüssigkeit mit dem Pyknometer oder der Westphal'schen Wage. Dann destilliert man von einem bestimmten, bei der Normaltemperatur 15,5° C. abgemessenen Volumen derselben etwa $^2/_3$ ab, läßt das Destillat erkalten, bringt es mit destilliertem Wasser von der Normaltemperatur auf das Volumen der in Arbeit genommenen Flüssigkeit, oder man verdünnt letztere mit etwas Wasser und destilliert genau das ursprüngliche Volumen[8]) (gemessen bei der Normaltemperatur) ab, und bestimmt das spez. Gewicht des Destillats.

Wenn z. B. 100 cc Branntwein mit 50 cc Wasser verdünnt, hiervon 100 cc abdestilliert werden und das spez. Gewicht dieses Destillats = 0,9439 ist, so entspricht letzteres einem Alkoholgehalt von 44,86 Vol.-Proc.; dieses ist das Verhältnis des Volumens des in der Mischung enthaltenen Alkohols zum Volumen der Mischung. Um hieraus Gewichtsprocent, d. h. das Verhältnis des absoluten Gewichtes des in der Mischung enthaltenen Alkohols zu dem absoluten Gewicht der Mischung zu erhalten, multipliziert man die Volumprocente mit dem spez. Gewicht des absoluten Alkohols = 0,7938 und dividiert durch das spez. Gewicht der erhaltenen alkoholischen Flüssigkeit, also in diesem Falle: $\frac{44{,}86 \times 0{,}7938}{0{,}9439} = 37{,}72$ Gew.-Proc., d. h. 37,72 g Alkohol in 100 g einer alkoholischen Flüssigkeit von 0,9439 spez. Gew. Die Alkoholtabellen sind durchweg so eingerichtet, daß neben den Volumprocenten gleich die entsprechenden Gewichtsprocente eingetragen sind.

Um für die ursprüngliche Flüssigkeit die Gewichtsprocente an Alkohol (= A) zu ermitteln — und dieses sollte allgemein für alkoholische Flüssigkeiten geschehen —, muß man von einer bestimmten Gewichtsmenge derselben = g eine bestimmte Gewichtsmenge = D abdestillieren und das spez. Gewicht des Destillats bestimmen. Aus letzterem erfährt man nach den Tabellen den Alkoholgehalt des Destillats in Gewichtsprocenten = d, und der Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten der ursprünglichen Flüssigkeit A ist dann:

$$A = \frac{D \times d}{g}.$$

Angenommen, es sind 100 cc eines Liqueurs = 104,39 g (oder spez. Gew. = 1,0439) abgewogen, diese mit 50 cc Wasser verdünnt und davon 100 cc von 0,9519 spez. Gewicht abdestilliert, d. h. 100 cc dieser alkoholischen Flüssigkeit wiegen 95,19 g. Dem spez. Gewicht 0,9519 entspricht 33,53 Gew.-Proc. Alkohol, d. h. so viel Alkohol sind in 100 g eines alkoholischen Wassers von 0,9519 spez. Gewicht enthalten; da wir aber nicht 100 g sondern nur 95,19 g Destillat haben, so sind in demselben nur $\frac{95{,}19 \times 33{,}53}{100} = 31{,}92$ g, also in 100 g der ursprünglichen

[8]) Man destilliert 100 cc bis auf 2—3 cc ab, läßt auf 15,5° C. erkalten und ergänzt den Rest bis zur Marke mit destilliertem Wasser von 15,5° C.

Digitized by Google

Flüssigkeit $\frac{31{,}92 \times 100}{104{,}39}$ oder allgemein $\frac{95{,}19 \times 33{,}53}{104{,}39} = 30{,}37$ Gew.-Proc. Alkohol. Da bei den reinen Branntweinen das spez. Gew. oder das Gewicht von 100 cc vor und nach der Destillation annähernd gleich ist, so können hier in den meisten Fällen die in den Tabellen enthaltenen, dem spez. Gewicht des Destillats entsprechenden Gewichtsprocente Alkohol als für 100 g der ursprünglichen Flüssigkeit gelten; ist z. B. das spez. Gewicht des ursprünglichen Branntweins = 0,9545, das des Destillats = 0,9519, so wird:

$$A = \frac{95{,}19 \times 33{,}53}{95{,}49} = 33{,}42 \text{ Gew.-Proc.}$$

oder 33,42 g Alkohol in 100 g des Branntweins; die Zahl 33,42 weicht von der in den Tabellen enthaltenen 33,53 nur unwesentlich ab.

Nach S. 485 kann man auch die Gewichtsprocente Alkohol in einer alkoholischen Flüssigkeit finden, wenn man das spezifische Gewicht derselben mit Alkohol durch das spez. Gewicht der entgeisteten und mit Wasser auf das ursprüngliche, angewendete Gewicht wieder aufgefüllten Flüssigkeit dividiert:

Ist S_1 = spez. Gewicht der ursprünglichen Flüssigkeit, z. B. 1,0439,
S_2 = spez. Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit nach Herstellung des ursprünglichen angewendeten Gewichtes, z. B. 1,0967,

so ist das spez. Gewicht des Weingeistes in der Flüssigkeit:

$$x = \frac{S_1}{S_2} = \frac{1{,}0439}{1{,}0967} = 0{,}9519;$$

sucht man den zu diesem spez. Gewicht des Weingeistes x gehörigen Alkoholgehalt = a, hier 33,53 Gew.-Proc., so ist der Alkoholgehalt A in Gewichtsprocent der ursprünglichen Flüssigkeit:

$$A = \frac{a}{S_2} \text{ oder hier } \frac{33{,}53}{1{,}0967} = 30{,}58 \text{ Gew.-Proc.},$$

d. h. man erhält auch die Gewichtsprocente Alkohol in einer alkoholischen Flüssigkeit, wenn man den zum spez. Gewicht des Weingeistes gehörigen Alkoholgehalt durch das spez. Gewicht der von Alkohol befreiten oder entgeisteten Flüssigkeit dividiert.

Bei allen Spirituosen, welche wesentlich nur aus Alkohol und Wasser bestehen, wird man den Alkoholgehalt am zweckmäßigsten nach der einfachen Destillationsmethode und durch Ermittelung des spez. Gewichts des Destillats bei der Normaltemperatur von 15,5° C. bestimmen; bei extraktreichen Spirituosen dagegen ermittelt man gleichzeitig das spez. Gewicht des entgeisteten Destillationsrückstandes, nachdem man denselben bei der Normaltemperatur von 15,5° C. mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht (nicht Volumen) gebracht hat. Sind also 100 cc eines Liqueurs von 1,0439 spez. Gewicht abdestilliert, so muß man den Destillationsrückstand mit Wasser wieder zu dem Gewicht 104,39 g (nicht aber einfach zu 100 cc) auffüllen.

Ermittelt man in letzterem Falle auch noch das spez. Gewicht des Destillats (hier 100 cc bei Anwendung von 100 cc Liqueur), so hat man eine

Digitized by Google

Kontrolle der Alkoholbestimmung zu der indirekten Bestimmung (Division des ursprünglichen Gewichtes durch das der entgeisteten, auf gleiches Gewicht gebrachten Flüssigkeit). Gleichzeitig dient das letztere zur Kontrolle der direkten Extraktbestimmung und der nach den Extrakttabellen Nr. XI und XIII a bzw. b abgelesenen.

Bei der Destillation der alkoholischen Flüssigkeiten ist zu beachten, ob sich flüchtige Säuren entwickeln; in diesem Falle setzt man, wenn das spez. Gewicht des Destillats bestimmt werden soll, vor dem Destillieren etwas Alkali zu; tritt hierbei Ammoniak auf, so muß man das Destillat unter Zusatz von Weinsäure nochmals destillieren. Bei etwaigem Schäumen von Flüssigkeiten setzt man zweckmäßig etwas Tannin, bei etwaigem Stoßen haselnußgroße Stücke von Marmor oder eine Platinspirale zu.

Von den unter derartigen Zusätzen erhaltenen Destillationsrückständen kann dann selbstverständlich das spez. Gewicht nicht ermittelt, sondern muß eine zweite Probe von bestimmtem Gewicht genommen werden, welche in Schalen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit und nach dem Erkalten mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllt wird.

c) Die sonstigen Bestimmungsmethoden des Alkohols in den Spirituosen, so die vaporimetrische von Geißler, die dilatometrische von Silbermann, das Ebullioskop, das Liquometer von Musculus und den Tropfenzähler von Duclaux kann ich hier übergehen, weil sie sehr erhebliche Abweichungen von der Destillationsmethode oder doch nicht dieselben sicheren Resultate als letztere ergeben.

3. Bestimmung des Fuselöles.

Zur Bestimmung des Fuselöles in den Spirituosen empfiehlt sich in erster Linie die Methode:

a) von Röse, — modifiziert durch Stutzer und Reitmair, sowie durch Eugen Sell.

Chloroform besitzt die Eigenschaft, die höheren Glieder der Alkohole der Methanreihe leicht aus einer wässerigen Lösung aufzunehmen, während Äthylalkohol bei einer gewissen Verdünnung nur in geringer Menge gelöst wird.

Schüttelt man einmal einen verdünnten Spiritus, und das andere mal verdünnten Spiritus von demselben spez. Gewicht, dem etwas Amylalkohol zugesetzt ist, mit gleichen Mengen Chloroform bei derselben Temperatur, so zeigt sich im 2ten Falle eine erheblich größere Volumvermehrung des Chloroforms als mit reinem verdünnten Alkohol.

Röse benutzte diese Eigenschaft des Chloroforms dem Äthylalkohol und Amylalkohol gegenüber, das Sättigungsvermögen des Chloroforms für 50 %igen Spiritus festzustellen und durch steigende Zugabe von kleinen Mengen Amylalkohol die Volumzunahme des Chloroforms zu ermitteln.

Stutzer und Reitmair modifizierten die Methode dahin, daß sie anstatt des 50%igen Alkohols einen 30%igen für die Untersuchung empfahlen, und Herzfeld gab dem Schüttelapparat eine andere Form, die ein genaues Ablesen der Chloroformschicht gestattet.

Zahlreiche Untersuchungen von genannten Autoren und vom Kaiserlichen Gesundheitsamt wurden mit reinem 30%igen Alkohol und Mischungen

Digitized by Google

von Äthylalkohol und Amylalkohol in den verschiedenartigsten Verhältnissen durchgeführt, aus denen Tabellen zusammengestellt sind, die ein direktes Ablesen des Amylalkohols bzw. des Fuselöles aus der Zunahme der Chloroformschicht gestatten.

Zum Ausschütteln wird nach den Mitteilungen von Eugen Sell[9]) im Kaiserlichen Gesundheitsamt der nebenabgebildete Apparat benutzt:

Fig. 144. Röse-Herzfeldt's Apparat.

Der unten bauchig aufgeblasene Teil faßt bis zum unteren Teilstrich, der die Zahl 20 trägt, 20 cc und dient zur Aufnahme des Chloroforms.

Die Röhre ist von 20 cc bis 26 cc durch kleine Teilstriche in je 0,05 cc geteilt. Der birnförmige obere Teil hat einen Inhalt von etwa 150 cc und kann am Halse mit einem Korkstopfen verschlossen werden.

Zur Untersuchung eines Branntweins, Cognaks ꝛc. werden 100 cc desselben unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge der Destillation unterworfen, bis 80 cc übergegangen sind.

Es ist unter allen Umständen nötig, auch farblose Branntweine mit Natronlauge zu destillieren, um jedwede Beimengung von harzigen Bestandteilen und Farbstoffen, die aus den Fässern stammen können, zu entfernen; ferner aber auch, um vorhandene Ester zu zersetzen.

Ätherische Öle, welche im höchsten Falle 0,04—0,045% betragen können, da diese Mengen dem Branntwein bereits ein milchiges Aussehen geben, haben keinen nennenswerten Einfluß auf die Untersuchung, besonders dann nicht, wenn der zu untersuchende Branntwein mit Natronlauge destilliert wurde.

Jenes mit Natronlauge erhaltene Destillat füllt man auf 100 cc auf, mischt gut durch und bestimmt den Alkoholgehalt durch das spez. Gewicht.

Der Alkoholgehalt wird bei fast allen Trinkbranntweinen über 30% betragen. Es muß also in fast allen Fällen Wasser zugesetzt werden, um den richtigen Verdünnungsgrad zu erhalten und zwar umsomehr, je gehaltreicher der zu untersuchende Branntwein ist.

Von diesem Destillat daher, dessen Alkoholgehalt festgestellt ist, werden 50 cc, entsprechend 50 cc Branntwein abpipettirt, mit so viel Wasser verdünnt, daß derselbe genau 30 Volumprocente enthält, oder richtiger gesagt, das spez. Gewicht 0,96564 zeigt.

Den Zusatz von Wasser zur Verdünnung auf 30 Volumprocente kann man, wenn keine Verdünnungstabelle vorhanden ist, leicht berechnen.

Ist v der Alkoholgehalt des Destillates in Volumprocenten, und hat man x Wasser zuzusetzen, um den Alkoholgehalt auf 30 Volumprocente zu bringen, so ist nach dem Zusatz von x Wasser das Volumen gleich $100 + x$ und zwar mit dem ursprünglichen v cc-Gehalt Alkohol.

---

[9]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt Bd. IV. S. 109.

Digitized by Google

Es verhält sich also:

$$(100 + x) : v = 100 : 30.$$

Also ist der Wasserzusatz zu 100 cc Destillat:

$$x = \frac{100\,v - 3000}{30} = \frac{10\,v - 300}{3}.$$

Oder auch nach der Formel:

$$x = \frac{100\,(p - p_1)\,a}{p_1}$$

worin p = anfänglichen Gehalt der Flüssigkeit an Alkohol, p_1 = gewünschten Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten, a = spez. Gewicht des ursprünglichen Weingeistes, x wie oben = die zu 100 cc des Weingeistes zuzufügende Anzahl Cubikcentimeter Wasser bedeuten. Man hat daher nach dieser Formel der Alkoholtabelle Nr. XV am Schluß zu entnehmen, wie viel Gewichtsprocenten die gegebenen und gesuchten Volumprocente entsprechen.

Die Kontraktion, die bei dem Mischen des Alkohols mit Wasser entsteht, ist hierbei nicht berücksichtigt.

Notwendig aber ist, daß man stets bei derselben Temperatur der weingeistigen Flüssigkeit von 15° C. arbeitet.

Folgende Tabelle giebt direkt den Wasserzusatz zu 100 cc Destillat an, um dasselbe auf 30 Volumprocente zu bringen.

Verdünnung des Alkohols auf 30 Vol. % bei 15° C.

Zu 100 cc Alkohol vom Vol. % Gehalt	sind zuzusetzen Wasser	Zu 100 cc Alkohol vom Vol. % Gehalt	sind zuzusetzen Wasser	Zu 100 cc Alkohol vom Vol. % Gehalt	sind zuzusetzen Wasser	Zu 100 cc Alkohol vom Vol. % Gehalt	sind zuzusetzen Wasser
30	0,0	44	47,1	58	94,9	72	143,2
31	3,3	45	50,5	59	98,3	73	146,7
32	6,6	46	53,9	60	101,8	74	150,2
33	10,0	47	57,3	61	105,2	75	153,6
34	13,4	48	60,7	62	108,6	76	157,1
35	16,7	49	64,1	63	112,1	77	160,6
36	20,1	50	67,5	64	115,5	78	164,1
37	23,4	51	70,9	65	119,9	79	167,6
38	26,8	52	74,3	66	122,4	80	171,1
39	30,2	53	77,7	67	125,9	81	174,6
40	33,5	54	81,2	68	129,4	82	178,1
41	36,9	55	84,6	69	132,8	83	181,6
42	40,3	56	88,0	70	136,3	84	185,1
43	43,7	57	91,4	71	139,7	85	188,6

Wie vorhin gesagt, wird nur die Hälfte des auf 100 cc aufgefüllten Destillates zur Untersuchung genommen. Man pipettiert also 50 cc desselben in einen 100 cc-Kolben und giebt die Hälfte des berechneten Wassers oder die Hälfte des aus der Verdünnungstabelle gefundenen Wassers hinzu und füllt nun den Kolben bis zur Marke mit einem reinen 30%igen Spiritus, der durch Mischen von reinem absoluten Alkohol mit Wasser hergestellt ist, auf.

Durch nochmalige Bestimmung des spez. Gewichtes überzeugt man

Digitized by Google

sich, ob der verdünnte Spiritus nun genau 30 Volumprocente Alkohol enthält, sonst hat man denselben durch Zugabe von einigen Tropfen absolutem Alkohol oder Wasser genau auf 30 Volumprocente einzustellen.

Ein geringer Unterschied von 0,1 Volumprocent Alkohol mehr oder weniger veranlaßt schon Differenzen; die äußersten Schwankungen müssen nach Stutzer zwischen 29,95—30,05 Vol.-Proc. liegen.

Diesem genau 30 Volumprocente haltenden Spiritus setzt man 1 cc Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,286 hinzu, um das Auftreten eines sonst beim Schütteln mit Chloroform zwischen diesem und dem Spiritus entstehenden Häutchens zu verhindern.

Der vollkommen trockne Schüttelapparat wird alsdann durch eine lange Trichterröhre mit Chloroform von 15° C. bis zum unteren Teilstrich, also bis 20 so gefüllt, daß nach Eintauchen des Apparates in Wasser von 15° C. der Teilstrich in der Mitte zwischen dem oberen und unteren Meniskus liegt.

Auf diesen schüttet man den mit Schwefelsäure versetzten 30%igen Spiritus, der die Temperatur von genau 15° C. haben muß, verschließt mit einem Korkstopfen (nicht Kautschuk) und läßt nun die gesamte Flüssigkeit durch Umkehrung des Apparates in die obere Birne laufen.

In dieser wird die Flüssigkeit 2—3 Minuten geschüttelt, alsdann der Apparat in Wasser von 15° C. gestellt und die Scheidung des Chloroforms von der spirituösen Flüssigkeit abgewartet.

Durch nochmaliges Zurückfließenlassen des Chloroforms in die Birne und einiges Drehen des Apparates um seine Achse lassen sich die letzten Tröpfchen des Chloroforms in kurzer Zeit sammeln, so daß das Ablesen der Chloroformvermehrung nach einer halben Stunde erfolgen kann.

Man achte indes stets darauf, daß das Kühlwasser, in welches der Apparat eingetaucht bleibt, in seiner ganzen Höhe genau die Temperatur von 15° C. behält.

Es ist zu berücksichtigen, daß Chloroform beim Schütteln mit verdünntem Spiritus einen gewissen Procentsatz Alkohol aufnimmt, also sein Volumen vergrößert.

Die Volumzunahme des Chloroforms wird bei Anwendung von 30%igem reinen Spiritus vom Kaiserlichen Gesundheitsamte zu 1,64 cc angegeben, während Stutzer und Reitmair dieselbe zu 1,4 festsetzen.

Jedenfalls liegt diese Differenz an dem verwendeten Chloroform und dem zur Verdünnung genommenen Spiritus.

Bei einer genauen Prüfung ist also in jedem Laboratorium der Sättigungspunkt für das zu verwendende Chloroform und den auf 30 Volumprocente gestellten reinen Alkohol festzustellen, und die gefundene Volumvermehrung von der nach dem Ausschütteln mit dem geprüften Branntwein in Abzug zu bringen.

An hiesiger Versuchsstation wurde die Zunahme der 20 cc Chloroform stets auf 21,4 cc ermittelt.

Zeigt beispielsweise ein untersuchter Branntwein 21,75 cc Chloroformschicht nach dem Ausschütteln, so war die durch Fuselöl bewirkte Zunahme 21,75—21,40 = 0,35 cc, welche nach beifolgender Tabelle einem Fuselölgehalte von 0,2 in 50 cc entsprechen würde.

Digitized by Google

Volumvermehrung des Chloroforms und entsprechender Gehalt an Amylalkohol bei Anwendung von 50 cc 30 volumprocentigen Alkohols unter Zusatz von 1 cc Schwefelsäure (spez. Gew. 1,286) bei 15° C.

Volumvermehrung des Chloroforms cc	Gehalt an Amylalkohol in Volumprocenten	0,01 cc Chloroformvermehrung entspricht Volumprocenten
0,20	0,1	0,005
0,35	0,2	0,0057
0,50	0,3	0,006
0,65	0,4	0,0062
0,80	0,5	0,0063
0,95	0,6	0,0063
1,10	0,7	0,0064
1,25	0,8	0,0064
1,40	0,9	0,0064
1,55	1,0	0,0065

Der aus vorstehender Tabelle sich ergebende Procentgehalt an Fuselöl muß, da er sich auf 50 cc des Destillates und auch des angewendeten Branntweins bezieht, mit 2 multipliziert werden, um den Procentgehalt des ursprünglichen Branntweins an Fuselöl zu finden.

Eugen Sell teilt in „Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte Band IV 1888 S. 109" die Analysen von 265 aus den verschiedensten Gegenden Deutschlands bezogenen Trinkbranntweinen mit, nach denen gefunden wurde:

bei	84	Proben	unter	0,05 Vol. %	Fuselöl,	
„	55	„	zwischen	0,05—0,10 Vol. %	Fuselöl,	
„	37	„	„	0,10—0,15	„ „	„
„	50	„	„	0,15—0,20	„ „	„
„	24	„	„	0,20—0,25	„ „	„
„	6	„	„	0,25—0,30	„ „	„
„	3	„	„	0,30—0,35	„ „	„
„	2	„	„	0,35—0,40	„ „	„
„	2	„	„	0,40—0,45	„ „	„
„	2	„	„	0,45—0,58	„ „	„ (größte Menge)

b) Bestimmung des Fuselöls nach Marquardt. Ferner hat L. Marquardt[10]) ein Verfahren zur quantitativen wie qualitativen Bestimmung des Fuselöles angegeben, welches auf einem ganz anderen Princip, nämlich der Oxydation des Fuselöls zu Valeriansäure ꝛc. beruht.

Man verdünnt zur quantitativen Bestimmung des Fuselöles 150 g des zu untersuchenden Branntweins mit Wasser auf 12—15 Gewichtsprocente Alkohol und schüttelt 3 mal mit je 50 cc reinstem Chloroform[11]) ¼ Stunde lang aus, indem man jedesmal das Chloroform durch einen

[10]) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1882. S. 1370 u. 1661.

[11]) Gewöhnliches Chloroform eignet sich für diesen Zweck nicht, man muß gereinigtes Chloralchloroform verwenden. Ca. 220 g Chloroform werden mit 3,5 Kaliumbichromat, 1,5 g Schwefelsäure, und 30—50 cc Wasser in einem Kolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln bei Siedetemperatur digeriert, das Chloroform abdestilliert, das Destillat mit 1 g in Wasser aufgeschlämmtem Bariumcarbonat ½ Stunde am Rückflußkühler erhitzt und endlich das reine Chloroform abdestilliert. Um dasselbe noch reiner zu erhalten, durchschüttelt man es mit Sodalösung, behandelt es mehrmals mit Wasser und zuletzt mit Tierkohle und rektificiert es schließlich nach dem Abfiltrieren auf dem Wasserbade durch Destillation unter Zusatz von Chlorcalcium mit Zurücklassung eines Restes.

Digitized by Google

Scheidetrichter abtrennt. Zur besseren Trennung der Flüssigkeitsschichten kann man einige cc Schwefelsäure zusetzen.

Die vereinigten 150 cc Chloroform werden 3 mal mit dem gleichen Volumen Wasser jedesmal ¼ Stunde lang tüchtig durchgeschüttelt, dann das Chloroform, welches alles Fuselöl, aber keinen Alkohol mehr enthält, mit einer Auflösung von 5 g Kaliumbichromat in 30 g Wasser und mit 2 g Schwefelsäure übergossen und das Ganze in einem Kolben am Rückflußkühler ca. 6 Stunden im Wasserbade bei Siedetemperatur unter öfterem Umschütteln erhitzt. Nach beendigter Oxydation wird der Inhalt der Flasche incl. Chloroform in einen Destillierkolben gebracht, der Rest mit Wasser nachgespült und bis auf ca. 20 cc abdestilliert. Hierzu fügt man ca. 80 cc Wasser und destilliert weiter bis auf ca. 5 cc ab. Das mit dem Chloroform 2 Schichten bildende Destillat vermischt man mit Bariumcarbonat und erwärmt ca. 30 Minuten lang am Rückflußkühler. Hierauf wird das Chloroform abdestilliert, der Rest auf dem Wasserbade bis auf ca. 5 cc verdampft, vom überschüssigen Bariumcarbonat abfiltriert, dieses mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbade in einer vorher gewogenen Schale zur Trockne verdampft und wieder gewogen. Der gewogene Rückstand wird mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure — wodurch bei ursprünglichem Vorhandensein von Amylalkohol ein intensiver Geruch nach Valeriansäure (Baldriansäure) auftritt — zu 100 cc gelöst, in 50 cc davon der Barytgehalt durch Zusatz von Schwefelsäure und in 50 cc der Chlorgehalt (aus dem Chloroform herrührend) durch Zusatz von Silberlösung bestimmt. Die dem Chlorsilber entsprechende Chlorbariummenge wird von dem Gesamtrückstande abgezogen und aus dem verbleibenden Barytgehalt die Menge des Fuselöles in der Weise berechnet, daß man für 1 Molekül Baryt 2 Moleküle Amylalkohol in Ansatz bringt, also 1 Teil $BaO = 1{,}231\ C_5H_{12}O$[12]).

Angenommen es sind gefunden 0,1536 g Gesamtrückstand; in 50 cc der Lösung = 0,0175 g AgCl und 0,0529 g $BaSO_4$.

0,0175 g AgCl × 0,725 = 0,0127 g $BaCl_2$, also im ganzen 0,0254; diese von 0,1536 g abgezogen, geben 0,1536 — 0,0254 = 0,1282 g. Sind in 50 cc der Lösung 0,0529 g $BaSO_4$ gefunden, so entsprechen diese (0,0529 × 0,657) = 0,0347 g BaO; hiervon die dem $BaCl_2$ entsprechende Menge BaO (0,0127 × 0,736) = 0,0093 g abgezogen, also 0,0347 — 0,0093 = 0,0254 g BaO giebt die in der Hälfte des Rückstandes an Valeriansäure gebundene Barytmenge, also im ganzen 0,0508 g und diese multipliziert mit 1,231 giebt 0,0625 g Amylalkohol pr. 150 cc Spiritus oder 0,0417 Volumprocente Amylalkohol. 0,1282 g chlorbariumfreier Rückstand enthalten 0,0508 g BaO = 39,49%. Da valeriansaures Barium 45,13% BaO erfordert, so ist das ein Beweis, daß neben dem Amylalkohol noch höhere Alkohole (Caprylalkohol, Önanthalkohol) vorhanden sind, wie sie z. B. im echten Cognak vorkommen.

[12]) Valeriansaures Barium verlangt 45,13% BaO; in Controllversuchen fand Marquardt nur 40,07% BaO für diesen Rückstand, ein Beweis, daß wohl höhere Glieder der Fettsäurereihe, aber keine niedrigeren z. B. Essigsäure vorhanden waren, welche letztere 60,00% BaO verlangen würde.

Digitized by Google

Zur Bestimmung kleinerer Mengen Fuselöl als 0,1 pro mille in 30 grädigem Weingeist muß das Doppelte der vorgeschriebenen Menge, also 300 cc angewendet werden. Es sei aber bemerkt, daß die Marquardt'sche Methode stets weniger Fuselöl liefert, als die Röse-Stutzer-Sell'sche Methode.

c) Zum qualitativen Nachweis des Fuselöles verdünnt man 30 bis 40 g Branntwein mit Wasser auf 12—15% Alkohol, schüttelt mit 15 cc gereinigtem Chloroform aus, wäscht die Chloroformlösung durch Schütteln mit dem gleichen Vol. Wasser und läßt sie nach dem Trennen von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, bis der Chloroformgeruch verschwunden ist. Den Rückstand übergießt man mit wenig Wasser, fügt 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure hinzu und dann allmählich so viel einer Lösung von Kaliumhypermanganat, daß die Mischung nach 24 Stunden noch rot ist. Man läßt sie in einer verkorkten Flasche ruhig stehen. Bald bemerkt man den Geruch nach Valeraldehyd, der später valeriansaurem Amyläther Platz macht, bis zuletzt (nach ca. 24 Stunden) reiner Valeriansäuregeruch übrig bleibt, den man dann durch Wärme noch mehr hervortreten lassen kann. Dieser ist schon bei verhältnismäßig kleinen Mengen Fuselöl so kräftig, daß die Valeriansäure selbst durch manche fremde Gerüche, z. B. den des ätherischen Kümmelöles nicht verdeckt wird.

Außer dieser qualitativen Methode sind noch einige andere in Vorschlag gebracht, welche aber keinen Anspruch auf Exaktheit machen können. H. Hager z. B. verdünnt Weingeist, der mehr als 60% Alkohol enthält, mit Wasser auf diese Stärke, setzt $^1/_{10}$ Vol. Glycerin zu, tränkt mit dem Gemisch Filtrierpapier und beobachtet den Geruch nach Verdunsten des Alkohols; bei Gegenwart von Fuselöl soll der Geruch nach demselben längere Zeit dem Papier anhaften.

4. Die Denaturierungsmittel des Spiritus.

Zur Denaturierung des Spiritus werden verwendet 5—10% Holzgeist, 0,5% Terpentinöl, 0,5—1,0% Tieröl (Pyridinbasen), 10% Schwefeläther, ein Gemisch von 200% Wasser und 3% Essigsäure oder 30% Essig von 6% Gehalt an Essigsäurehydrat.

Die letztere, die Essigsäure, läßt sich quantitativ leicht durch Destillation und Titration des Destillats nachweisen.

Vereinzelt wird auch, um geringere Steuersätze beim Import zu erzielen, das spez. Gewicht durch Zusatz von Chlorcalcium erhöht. Zum Nachweis wird ein Teil des Spiritus verdampft und im Rückstand durch Silberlösung Chlor und durch Fällen mit Ammoniumoxalat der Kalk bestimmt.

Das allgemeine Denaturierungsmittel besteht in 2% Holzgeist + 1% Pyridinbasengemisch.

G. Krämer und C. Löwenherz[13]) geben nachstehende Anweisung zur Prüfung dieser beiden Bestandteile:

a) Anweisung zur Prüfung des Holzgeistes.

α) Farbe. Dieselbe soll nicht dunkler sein, als die des hellen Rheinweins.

β) Spez. Gewicht. Die Ermittelung hat mit einem amtlich beglaubigten Thermo-Aräometer zu geschehen.

[13]) Chem. Industrie 1887. Bd. 10. S. 426.

Digitized by Google

γ) Siedepunkt. 100 cc Holzgeist werden in einen Metallkolben gebracht; auf den Kolben ist ein mit Kugel versehenes Siederohr aufgesetzt, welches durch einen seitlichen Stutzen mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Durch die obere Öffnung des Siederohres wird ein amtlich beglaubigtes Thermometer mit hundertteiliger Skala eingeführt, dessen Quecksilbergefäß bis unterhalb des Stutzens hinabreicht. Der Kolben wird so mäßig erhitzt, daß das übergehende Destillat aus dem Kühler tropfenweise abläuft. Das Destillat wird in einem graduierten Glascylinder aufgefangen und soll, wenn das Thermometer 75° zeigt, mindestens 90 cc betragen.

δ) Mischbarkeit mit Wasser. Beim Vermischen von 20 cc Holzgeist mit 40 cc Wasser dürfen auch nach längerem Stehen keine Öltröpfchen ausgeschieden werden.

ε) Gehalt an Aceton. Beim Durchschütteln von 20 cc Holzgeist mit 40 cc Natronlauge von 1,3 spez. Gewicht sollen nach einigem Stehen noch mindestens 4,0 cc des Holzgeistes abgeschieden werden.

ζ) Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 cc einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 cc einer in der gleichfalls unten angegebenen Weise verdünnten Schwefelsäure versetzt. Zu diesem Gemisch, das eine Bromlösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 cc geteilten Bürette tropfenweise unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist zugesetzt, bis Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 10 cc und nicht weniger als 7,5 cc Holzgeist genügen. Sodann wird eine mit Glasstöpsel versehene Flasche von hinreichendem Raumgehalt mit frischausgeglühten, erbsengroßen Kohlenstückchen angefüllt, und auf die Kohle eine Mischung von gleichen Mengen Holzgeist und Wasser aufgegossen. Nach zwölfstündigem Stehen sollen von dem Filtrat noch mindestens 30 cc zur Entfärbung obiger Bromlösung genügen. Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslicht auszuführen.

Herstellung obiger Lösungen:

a) Bromsalz-Lösung. Nach 2stündigem Trocknen bei 100° C. und Abkühlenlassen im Exsiccator werden 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid, welche vorher auf ihre Reinheit geprüft sind, abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 1 l aufgefüllt.

b) Verdünnte Schwefelsäure. 1 Vol. conc. Schwefelsäure wird mit 3 Vol. Wasser vermischt, das Gemisch läßt man erkalten.

b) Anweisung zur Prüfung der Pyridinbasen.

α) Farbe. Die Farbe ist die des Holzgeistes, doch soll in Rücksicht auf das leichte Nachdunkeln des Pyridinbasengemisches bei längerem Stehen noch eine Färbung bis zu der des Madeiraweines zulässig sein.

β) Verhalten gegen Cadmiumchlorid. 20 cc einer Lösung von 1 cc der Pyridinbasen in 250 cc Wasser werden mit einer 5%igen wässerigen Lösung von Cadmiumchlorid versetzt; es soll nach wenigen Augenblicken eine deutliche Trübung eintreten.

γ) Siedepunkt. Man verfährt wie beim Holzgeist, doch soll das Destillat erst wenn das Thermometer auf 140° C. gestiegen ist, mindestens 90 cc betragen.

δ) Mischbarkeit mit Wasser. Wie beim Holzgeist.

ε) Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 cc Basen und 20 cc Natronlauge von 1,4 spez. Gewicht sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18 cc der Basen abgeschieden werden.

ζ) Flüchtigkeit. 4 Tropfen des Basengemisches, auf einem Platinblech in die Flamme eines Bunsenbrenners gehalten, sollen mit rußender Flamme verbrennen und keinen Rückstand hinterlassen.

c) Bestimmung des Holzgeistes im Spiritus.

Zur Bestimmung des Holzgeistes im denaturierten Spiritus rektifiziert man das Destillat

Digitized by Google

über calcinierter Soda auf dem Wasserbade, läßt eine bestimmte Menge dieses Destillats mit dem gleichen Gewicht Chlorcalcium 24 Stunden stehen, destilliert hierauf und entzieht dem Rückstande durch Behandeln mit Wasser den Holzgeist.

α) Zur annähernden quantitativen Bestimmung stellt man zunächst rohes Methyljodid dar, indem man 1 Teil roten Phosphor mit 5 Teilen des zu untersuchenden Weingeistes übergießt und allmählich 10 Teile Jod einträgt. Das Methyljodid wird mit Anilin erhitzt, das gebildete Methylanilin in Freiheit gesetzt und durch ein Gemenge von Kupfernitrat, Kochsalz und Sand in Anilinviolett übergeführt. Letzteres wird in Alkohol gelöst und der Gehalt an Holzgeist colorimetrisch abgeschätzt. Bei ursprünglich reinem Äthylalkohol erscheint die alkoholische Lösung (von Äthylanilin) rötlich, bei Gegenwart von 1% Methylalkohol dagegen violett 2c.

β) C. de Poncy[14]) benutzt die verschiedene Löslichkeit der Oxalate zur Trennung; Methyloxalat ist leicht, Äthyloxalat ist dagegen nur schwer löslich in Wasser.

Man löst in 10 cc des zu prüfenden Spiritus 10,8 g Oxalsäure und sättigt die Lösung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure.

Man läßt in gut geschlossenem Kolben 24 Stunden stehen, nimmt dann 2 cc dieser Lösung, versetzt dieselbe mit 10 cc Wasser, schüttelt um und filtriert die Flüssigkeit ab. Da das Methyloxalat vollständig löslich in Wasser ist, so wird man beim Versetzen des wässerigen Filtrates mit Ammoniak mehr Oxamid erhalten, als bei Verwendung einer gleichen Menge reinen Äthyloxalates. Durch eine Reihe von Versuchen läßt sich die Menge des Oxamides bestimmen, welche sich in dem Waschwasser als Äthyloxalat bildet.

Für absoluten Alkohol ist das Mittel 6,6%. Für Methyloxalat liegt die Zahl zwischen 14,65 bis 15% der Menge des Methylalkoholes. Wenn man statt reinen Alkohol nach obigem Vorgange ein Gemisch von Äthylalkohol und Methylalkohol verwendet, dasselbe ätherificiert, mit Wasser ausschüttelt und die wässerige, zuvor filtrierte Lösung mit Ammoniak versetzt, um die Amide zu fällen, so läßt sich der Gehalt an Methylalkohol aus der Menge des gefundenen Oxamides berechnen; für je 1% Methylalkohol erhält man 0,14—0,15% mehr, als 6,6%.

γ) Zur qualitativen Prüfung auf Methylalkohol löst man nach Cazeneuve und Cotton 1 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser und setzt auf 10 cc des zu prüfenden Weingeistes 1 cc dieser Lösung zu. Wenn nur reiner Äthylalkohol zugegen ist, so dauert die Entfärbung der Chamäleonlösung bis zu „gelb" 20 Minuten, während bei Gegenwart von 1 cc Methylalkohol pro 10 cc Weingeist die Entfärbung nach 4 Sekunden, bei einem Gehalt von 0,1 cc nach 5 Sekunden eintritt.

Sind in einem käuflichen Branntwein gleichzeitig ätherische Öle vorhanden, welche diese Reduktion ebenfalls bewirken, so durchschüttelt man nach J. Habermann[15]) 30—40 cc Branntwein andauernd, aber nicht heftig, 2 mal in einem Scheidetrichter mit 20 cc reinstem Olivenöl (Aixeröl oder Provenceröl), trennt Öl und Flüssigkeit und filtriert letztere durch ein gut angenäßtes doppeltes Filter. Das völlig klare Filtrat zeigt keinerlei

[14]) Polytechn. Journ. Bd. 254. S. 500.
[15]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888. Bd. 27. S. 663.

Digitized by Google

Geruch nach ätherischem Öl — dieses ist in das Provenceröl übergegangen — und kann, falls kein Zucker vorhanden ist, in vorstehender Weise geprüft werden. Bei Vorhandensein von Zucker wird erst destilliert und das Destillat geprüft.

d) Nachweis von Terpentinöl, Theeröl und Äther. Diese werden durch Vermischen des denaturierten Spiritus mit Wasser ausgeschieden und können durch nachfolgende Destillation getrennt werden.

e) Nachweis der Pyridinbasen. Man dampft eine Menge Spiritus unter Zusatz von Schwefelsäure ein und erwärmt den Rückstand mit Natronlauge; hierdurch werden die Pyridinbasen frei und geben sich durch den narkotischen Geruch zu erkennen.

D. Schweissinger[16]) versetzt die Probe tropfenweise mit einer conc. alkoholischen Quecksilberlösung, wodurch ein mit Pyridin denaturierter Alkohol sofort einen dicken, weißen krystallinischen Niederschlag giebt. In einer Verdünnung von 1 Teil denaturiertem Spiritus : 10 Teilen Wasser tritt der Niederschlag sofort, in einer Verdünnung von 1 : 20 nach einigen Stunden deutlich ein. Zuckerhaltige alkoholische Flüssigkeiten müssen erst destilliert werden; es lassen sich noch 0,025% Pyridin nachweisen; aus starkem Alkohol wird letzteres auf diese Weise auch quantitativ gefällt und kann auch durch Wägen des zwischen Fließpapiers abgetrockneten, vorher mit starkem Alkohol ausgewaschenen Niederschlages und Ermittelung des Quecksilbergehaltes darin annähernd quantitativ bestimmt werden.

In verdünnteren alkoholischen Flüssigkeiten wie Branntwein kann man nach Schweissinger den Gehalt an Pyridin durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalsäure und unter Anwendung von Methylorange — auf Phenolphtalein wirkt Pyridin nicht ein[17]) — quantitativ bestimmen; man titriert mit $^1/_{10}$ Normalsäure so lange, bis die anfangs goldgelbe Farbe in eine weinrote übergeht; 0,79 g Pyridin erfordern zur Sättigung 100 cc $^1/_{10}$ Normalsäure, also entspricht 1 cc der letzteren = 0,0079 g Pyridin.

5. Prüfung auf Aldehyd.

25—50 cc Spiritus oder Branntwein (bzw. Destillat bei Liqueuren) werden mit etwas durch schwefelige Säure eben entfärbter Fuchsinlösung versetzt; bei Gegenwart von Aldehyd tritt Rotfärbung ein (Reaktion sehr scharf).

Aldehydhaltiger Sprit reduziert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und scheidet unter Dunkelfärbung reduziertes Silber aus.

6. Prüfung auf Furfurol.

10 cc Spiritus oder Branntwein bzw. Destillat werden mit 10 Tropfen Anilinöl und 2—3 Tropfen Salzsäure versetzt; bei Gegenwart von Furfurol tritt mehr oder weniger rosarote Färbung auf. Früher hat man diese Reaktion irrtümlicherweise dem Amylalkohol zugeschrieben; nach Reßler und Barth zeigen diese Reaktion die verschiedenen Alkohole in sehr verschiedenem Grade.

[16]) Pharm. Centralhalle 1890. S. 141.

[17]) Durch gleichzeitige Anwendung dieses Indikators kann man sich von der Abwesenheit von Alkalien überzeugen.

Digitized by Google

7. Bestimmung der Säuren.

Spuren von Säuren (Essigsäure) pflegen in jedem Weingeist und Branntwein vorzukommen. Zur quantitativen Bestimmung derselben bedient man sich nach J. Reßler und M. Barth am besten einer etwa $^1/_{30}$ normalen, alkoholischen Kalilauge unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator.

Sie fanden z. B. in Kirschwasser (Fruchtbranntweinen) bei einem Alkoholgehalt von 48—57 Vol.-Proc. 0,3—1,1 g freie Säure (= Essigsäure) pro l.

Ed. List will als konstanten Bestandteil des importierten Jamaikarums Ameisensäure nachgewiesen haben. Um die Natur dieser Säuren festzustellen, versetzt man den Branntwein mit einer hinreichenden Menge Alkalilauge (etwa die zur Titration verwendete Menge), verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, destilliert unter Zusatz kleiner Mengen verdünnter Schwefelsäure im luftverdünnten Raum und prüft das Destillat auf die Natur der flüchtigen Säure. Ameisensäure reduziert stark Silberlösung 2c.

Nach H. Brunner enthält indes echter Rum keine freie Ameisensäure, sondern nur geringe Mengen Äthylformiat. Freie Ameisensäure findet sich nach ihm nur in der sog. „Rumessenz", welche durch Destillation eines Gemenges von Alkohol, Schwefelsäure, Mangansuperoxyd und Stärkemehl gewonnen wird.

Von größerer Wichtigkeit ist die Nachweisung und Bestimmung von Blausäure im Kirschbranntwein oder dem sog. Kirschwasser, welches durch Gährung und Destillation des Kirschsaftes (besonders der kleinen schwarzen wilden Kirschen) gewonnen wird. Durch die Kirschkerne, die für gewöhnlich nicht zerquetscht werden, nimmt der Branntwein einen schwachen Gehalt an Blausäure an; werden die Kerne zerstoßen, so wird die Blausäuremenge — aber meistens nicht zu Gunsten des Wohlgeschmackes — bedeutend (um das 6—8fache) höher.

Dieses beliebte Kirschwasser wird nun wohl in der Weise imitiert, daß man zu entsprechend verdünntem Weingeist und etwas Zucker natürliches oder künstliches Bittermandelöl oder Bittermandelwasser giebt.

Im echten Kirschwasser bewirkt eine Lösung von Silbernitrat wegen der sehr geringen Menge an Blausäure ein kaum bemerkbares Opalisieren; außerdem soll künstliches Kirschwasser nach kräftigem Schütteln mit Queckſilberoxyd (Hydrarg. oxyd. rubr. praec.) seinen Geruch nach Bittermandelöl nicht verlieren, während in echtem Kirschwasser der Blausäuregeruch auf diese Weise fast ganz verschwinden soll.

J. Reßler und M. Barth[18]) verfahren zur quantitativen Bestimmung der Blausäure wie folgt:

10 cc Kirschwasser werden mit 3 Tropfen einer 0,5%igen Kupfersulfatlösung und mit 1,5 cc einer frisch bereiteten Guajakholztinktur von weingelber Farbe versetzt (5 g Guajakholz werden mit 100 cc Weingeist von 50 % kurze Zeit bis zur weingelben Färbung der Lösung extrahiert). Man schichtet die Guajaklösung vorsichtig über das Kirschwasser, vermischt dann

[18]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1883. S. 33.

Digitized by Google

plötzlich durch einmaliges Umkehren des verschlossenen Reagenzglases und vergleicht die Intensität der Bläuung rasch mit derjenigen einer frisch bereiteten Versuchsskala.

Für die Skala bedient man sich an Stelle des Kirschwassers einer Verdünnung von Kirschlorbeerwasser mit 50 %igem Weingeist. Den Blausäuregehalt des Kirschlorbeerwassers stellt man titrimetrisch nach der Liebig'schen Methode[19]) mit Silberlösung fest und wählt die Verdünnungen so, daß die Vergleichsflüssigkeiten im Liter 2—10 mg und nach Bedarf mehr mg Blausäure enthalten. Am zweckmäßigsten wählt man 4 Vergleichsflüssigkeiten, deren Blausäuregehalt um je 2 mg pro l auseinanderliegen.

Reßler und Barth fanden auf diese Weise in echtem Kirschwasser (41 Sorten) bei einem Alkoholgehalt von 47—57 Vol.-Proc. und von 0,3—1,1 g freier Säure, zwischen 3—17 mg Blausäure pro 1 l; der Kalkgehalt der Kirschwasser betrug von Spuren bis 10 mg, der Gehalt an Kupfer (aus den Destillationsgefäßen) von 0—9 mg pro l.

Sollte auf freie Schwefelsäure Rücksicht zu nehmen sein, die in ganz vereinzelten Fällen dem Branntwein zugesetzt werden mag, um das Perlen hervorzubringen oder einem geringeren Branntwein ein besseres Bouquet zu erteilen, so dampft man behufs Nachweisung dieses Zusatzes 150—200 cc des Branntweins auf ein kleines Volumen ein und setzt 12 cc einer 0,005 %igen Methylviolettlösung zu; bei Gegenwart von freier Schwefelsäure wird die Lösung gefärbt. Vergl. unter „Essig".

Zur etwaigen Prüfung auf freie „Salzsäure" werden 150—200 cc Branntwein destilliert und das Destillat mit Silbernitratlösung auf Chlor geprüft.

8. Bestimmung des Extraktes und der Mineralstoffe.

Bei den Spritsorten und Branntweinen ist der Extraktgehalt nur gering; man verdampft hier 100 cc und mehr im Wasserbade zur Trockne, trocknet den Rückstand wie bei Wein 2 Stunden im Wasserdampftrockenschrank und wägt. Der gewogene Rückstand wird bis zum Weißbrennen geglüht und wieder gewogen; der Rückstand giebt die Menge Mineralstoffe.

Bei den Liqueuren mit hohem Zuckergehalt muß man zur Extraktbestimmung eine entsprechend geringere — höchstens 1—2 g Trockensubstanz entsprechende — Menge, etwa 5 oder 10 oder 20 g zum Eintrocknen und Verbrennen verwenden.

Hier wird der direkt gefundene Extraktgehalt durch die Saccharometeranzeige kontrolliert, d. h. man befreit eine bestimmte Gewichtsmenge des Liqueurs von Alkohol, läßt auf die Normaltemperatur erkalten, füllt mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht auf, ermittelt von dieser entgeisteten Flüssigkeit das spez. Gewicht und liest die diesem entsprechenden Extraktprocente nach Tabelle Nr. XI ab.

9. Bestimmung des Zuckers und Pflanzenextrakts.

Der den Liqueuren zugesetzte Zucker besteht fast ausnahmsweise aus Rohrzucker; Stärkezucker wird schon aus dem Grunde nicht gern verwendet,

[19]) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. II. S. 173.

Digitized by Google

weil das in demselben vorhandene Dextrin entweder unlöslich in den alkoholischen Flüssigkeiten ist oder doch leicht Trübungen giebt.

Sind ätherische Pflanzenextrakte, welche Zucker und etwa organische Säuren enthalten, zugesetzt, so kann auch ein Teil des Zuckers in Form von Trauben- bzw. Invertzucker vorhanden sein.

Zur Bestimmung der Zuckerarten stellt man eine 1%ige Lösung her, also wenn 10% Extrakt vorhanden sind, wägt man 10 g Liqueur ab, verdünnt diese auf 100 cc und fällt hiervon zur Bestimmung etwaigen Trauben- oder Invertzuckers 25 cc mit Fehling'scher Lösung nach Allihn S. 230.

Ferner werden etwa 9 g mit 70 cc Wasser und 10 cc $^1/_5$ Normalsalzsäure (von 1,0035 spez. Gewicht, enthaltend 0,729 g HCl) versetzt, 30 Minuten im Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisiert und auf 100 cc aufgefüllt. Hiervon dienen ebenfalls 25 cc wie vorhin zur Bestimmung des Invertzuckers nach Allihn.

Von dem gefundenen Gehalt wird die fertig gebildete Menge Invertzucker abgezogen, der Rest mit 0,95 multipliziert und so die Menge Rohrzucker erhalten.

Enthält der Liqueur keinen Invertzucker oder Dextrin, so kann der Rohrzucker auch durch Polarisation bestimmt werden. Man wägt alsdann für die Polarisationsapparate mit Zuckerskala die Normalgewichtsmengen S. 433, also z. B. für Soleil-Ventzke-Scheibler 26,048 g in 100 cc Lösung ab und polarisiert im 200 mm-Rohr; die Drehungsgrade drücken direkt die Gewichtsprocente Zucker in der angewendeten Substanz aus. Bei den Halbschattenapparaten mit Kreisgradteilung multipliziert man die Drehungsgrade mit 0,75, um die Zuckerprocente zu erhalten.

Farblose Liqueure werden direkt polarisiert, gefärbte dagegen vorher mit etwas gereinigter Tierkohle oder Thonerdebrei entfärbt (vergl. S. 433) oder auch bei Gegenwart von Anilinfarbstoffen vorher mit Äther ausgeschüttelt.

Über die polarimetrische Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker nach dem Clerget'schen Verfahren vergl. S. 440.

Die etwa neben Zucker vorhandene Menge Pflanzenextrakte ergiebt sich aus der Differenz zwischen Gesamtextrakt minus Rohrzucker (+ Invertzucker).

10. Bestimmung der ätherischen Öle.

Sind wie bei Liqueuren ätherische Öle zugesetzt, so kann man zum Nachweis dieser die alkoholische Flüssigkeit mit Äther ausschütteln, letzteren bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten lassen, und den Rückstand auf Geruch und Geschmack prüfen. Oder man verjagt bei schwer flüchtigen, ätherischen Ölen bzw. Substanzen den Alkohol bei 60—70° C., durchschüttelt den Rückstand mit Petroleumäther, um die ätherischen Öle zu isolieren und zieht weiter den Rückstand von der Petroleumätherbehandlung mit viel absolutem Alkohol aus, um Glycerin und Harze zu gewinnen.

11. Bestimmung der wohlriechenden Essenzen.

Eine auch nur annähernde Bestimmung derselben ist nicht möglich. Man pflegt die Flüssigkeit zu destillieren, um in dem Destillat eine con-

Digitized by Google

centriertere Lösung der Essenz zu erhalten, und das Destillat mit Bromlösung bis zur Gelbfärbung zu titrieren. Dann soll man eine Lösung von einer bekannten Menge derselben Essenz herstellen und diese in derselben Weise mit der Bromlösung titrieren.

12. Bestimmung der Ätherarten.

Man destilliert dieselben ab, kocht das Destillat 15—30 Minuten mit Kalihydratlösung am Kühler, prüft die Abkochung nach Geruch auf die in Freiheit gesetzten Alkohole und destilliert diese evt. ab.

Den Rückstand dieses Destillats versetzt man zur Abscheidung der an Kalium gebundenen Säure mit Schwefelsäure bis zur saueren Reaktion und sucht die Säuren durch Destillation oder durch Schütteln des Destillationsrückstandes mit Äther zu isolieren.

13. Bestimmung der Farbstoffe.

Zu den erlaubten Farben gehören:
für rot: Kochenille, Carmin, Krapprot, (Saft von roten Rüben und Kirschen),
für gelb: Safran, Saflor, Curcuma, (Ringelblumen, Gelbbeeren),
für blau: Indigolösung, Lackmus, Saftblau,
für grün: Mischungen der gelben mit blauen Farben,
für violett: Mischungen der blauen und roten Farben,
für braun: gebrannter Zucker und Lakritzensaft.

Am häufigsten findet zum Färben der Branntweine, um ihnen äußerlich den Charakter einer alten abgelagerten Ware zu geben, die Zuckerkouleur oder Caramel Verwendung (vergl. S. 459).

Da Caramel noch immer unzerstörten Rohrzucker enthält, so kann man, wenn nur wenig Extrakt vorhanden ist, eine größere Menge des Branntweines 2c. auf dem Wasserbade einengen und den Rückstand nach dem Invertieren und Entfärben mit Fehling'scher Lösung auf Zucker prüfen.

Oder man versetzt nach Amthor die alkoholische Flüssigkeit mit Paraldehyd (auf 10 cc der Flüssigkeit 30—50 cc Paraldehyd) und mit so viel Alkohol, daß die Flüssigkeiten sich mischen; nach 24 Stunden hat sich das Caramel als bräunliche Masse ausgeschieden; man löst den Niederschlag in Wasser, engt auf dem Wasserbade ein, filtriert und prüft das Filtrat durch Zusatz von 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g essigsaurem Natrium (vergl. S. 458) auf Zucker. Bei Gegenwart desselben entsteht ein gelber Niederschlag bzw. eine gelbe bis rötliche Färbung. Der Niederschlag löst sich in Ammoniak und wird durch Salzsäure wieder in Flocken gefällt.

Wenn die braungelbe Färbung eines Branntweines von Holzfarbstoff (Gerbsäure) durch längeres Lagern in hölzernen Fässern herrührt, so erzeugt Eisenchloridlösung eine schwarz grünliche Färbung.

Man verdampft unter Zusatz von Sand zur Trockne und extrahiert den Rückstand mit Äther oder Amylalkohol. Eine rote Färbung kann von Fuchsin, Orseille 2c. herrühren (vergl. unter „Wein"); eine gelbe Färbung von Curcuma, Safran oder Pikrinsäure 2c. (vergl. „Butter" S. 394).

Für die Liqueure werden meistens Anilinfarben zum Färben verwendet. Über den Nachweis derselben vergl. unter „Wein".

Digitized by Google

14. Nachweis der Bitterstoffe.

Für die Bereitung der bitteren Liqueure werden mitunter schädliche Bitterstoffe wie Aloë, Gummigutti, Lärchenschwamm, Sennesblätter, Rhabarber 2c. verwendet; unter diesen dürfte Aloë die meiste Verwendung finden. Aloë giebt an Petroleumäther nichts, an Benzin (Benzol) und Chloroform aloëtinartige Körper, an Amylalkohol dagegen Aloïn ab.

Man kann daher den bitteren Liqueur zur Syrupkonsistenz verdampfen und wiederholt mit farblosem Benzin (von 80° C. Siedepunkt) ausschütteln; hierdurch werden evt. gelöst Absynthin, Colchicin und Colocynthin. Man teilt den Benzinauszug in 2 Teile; den einen versetzt man mit Salpetersäure von 1,33—1,40 spez. Gewicht, eine Violettfärbung deutet auf Colchicin; zu dem anderen setzt man conc. Schwefelsäure, welche bei Gegenwart von Colocynthin und Absynthin rot bzw. violett gefärbt wird. Da Colocynthin nur schwer in Benzin löslich ist, so kann man den ursprünglichen Rückstand auch mit Chloroform ausschütteln und mit dem Rückstand hiervon die Prüfung machen.

Der Rückstand vom Benzinauszuge wird nach Befreien von Benzin mit Amylalkohol ausgezogen; dieser Auszug soll nicht bitter schmecken und farblos sein. Hinterläßt er beim Verdampfen auf einem Uhrglase feine, weiße krystallinische Ausscheidungen, so läßt dieses auf „Pikrotoxin" schließen; bei Gegenwart von Aloë bleibt eine unkrystallinische, gelbe, safranartige Masse. Dieselbe zeigt den charakteristischen Aloëgeschmack, giebt mit Brombromkalium, basischem Bleiacetat, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Gerbsäure Niederschläge — letzterer ist im Überschuß der Gerbsäure löslich, — reduziert alkalische Kupferlösung und Goldlösung beim Erwärmen; wird ein Teil des Rückstandes mit conc. Salpetersäure gekocht, letztere auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt eine Masse, welche, mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, eine blutrote Färbung annimmt.

Wenn der Rückstand von der Amylalkoholausschüttelung mit Äther ausgezogen wird, so können weiter in Lösung gehen: Absynthin, Quassiin, Menyanthin und Gentipikrin, von denen die ersten drei ammoniakalische Silberlösung, alkalische Kupferlösung reduzieren, mit Brombromkalium, Jodjodkalium, Gerbsäure 2c. schwache Trübungen bzw. Niederschläge geben.

Gummigutti löst sich leicht in Chloroform; verdampft man letzteres, so bleibt das Harz als gelbrotes Pulver zurück. Dasselbe ist in Ammoniak und Natriumcarbonatlösung mit gelbroter Farbe löslich und wird daraus durch verdünnte Säuren als blaßgelber Niederschlag gefällt. Das Gummiguttiharz ist ferner in kalter conc. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden (dieses Verhalten ist einigermaßen charakteristisch).

Nach Dragendorff kann man die verschiedenen Bitterstoffe auch dadurch trennen, daß man die Lösungen entweder mit basischem oder neutralem Bleiessig fällt und die Fällungen entweder im angesäuerten oder ammoniakalischen Zustande mit Petroleumäther ausschüttelt. So werden die Bitterstoffe der „Aloë" und „Gentiana" teilweise durch basisch essigsaures Blei gefällt, nicht aber durch neutrales essigsaures Blei 2c.

Digitized by Google

Bezüglich weiterer Trennungsmethoden sei auf G. Dragendorff: die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen bzw. „Ermittelung von Giften", ferner auf des Verf.'s: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel II. Bd. unter „Bier" verwiesen.

15. Nachweis von Metallen.

Bei der Destillation des Alkohols kann der Weingeist bzw. Branntwein aus den Kühlschlangen leicht Kupfer aufnehmen; diese Menge wird um so höher sein, je mehr Säure ein Gährungsprodukt enthält; J. Neßler und M. Barth (vergl. S. 503) fanden z. B. in 41 Sorten Kirschwasser zwischen 0—9 mg (in einem Falle sogar 18 mg) Kupfer pro Liter. Die Nachweisung und Bestimmung erfolgt nach bekannten Methoden. J. Neßler und M. Barth haben das Kupfer in den Kirschwassern colorimetrisch bestimmt, indem sie dieselben mit einer geringen Menge einer sehr verdünnten Ferrocyankaliumlösung versetzten und die Intensität der rötlichen Färbung mit der verglichen, welche in den gleichen Flüssigkeitsmengen mit 2, 5, 7 und mehr mg Kupfergehalt pro 1 Liter entstanden. Geringere Mengen Kupfer als 2 mg im Liter sind durch die Bläuung einer dünnen alkoholischen Guajakharzlösung bei Vorhandensein von Spuren von Blausäure noch bis zu weniger als 0,5 mg im Liter nachweisbar.

16. Unterscheidung der einzelnen Branntweinsorten.

Die häufig wiederkehrende Frage, „ob ein Branntwein echt z. B. echter Kornbranntwein, Kirschwasser, Cognak, Rum oder Arrak 2c. ist", läßt sich kaum mit Sicherheit beantworten.

Vielfach wird der Gehalt an „Fuselöl" als Maßstab der Reinheit angesehen und soll ein Trinkbranntwein nicht mehr als 0,3 Volumprocent davon enthalten. Diese Grenze erscheint etwas hoch, der Gehalt an Fuselöl schwankt in ziemlich weiten Grenzen; nach den Untersuchungen im Kaiserl. Gesundheitsamt von Eugen Sell[20]) vergl. S. 497 betrug er in 205 Proben Trinkbranntweinen des Handels 0,00—0,582 Volumprocent, im Mittel 0,113 %. Auf Alkohol berechnet schwankte der Gehalt von 0,034 bis 1,177 Volumprocent. Gerade die renommierten Kornbranntweine enthalten häufig mehr Fuselöl als die rektifizierten Branntweine aus Kartoffeln und Melasse. R. Zuntz hält nach seinen und Straßmann's Versuchen[21]) den Gehalt an Fuselöl in den Branntweinen für weniger nachteilig als den Genuß des darin enthaltenen Alkohols an sich; wenigstens glaubt er, daß ein Gehalt von 0,1—0,2 % Fuselöl in einem Branntwein nicht schädlich ist. Immerhin dürfte 0,2 Volumprocent als Maximalgrenze für Trinkbranntwein anzustreben sein.

a) Die gewöhnlichen Trinkbranntweine enthalten 25—45 Volumprocent Alkohol — nach Einführung der Spiritus-Steuer sind sie sehr geringhaltig geworden — und nur wenig oder kaum Abdampfrückstand. Die Frage, ob ein reines oder unreines Wasser zur Verdünnung verwendet wurde, läßt sich aus den Prüfungen auf Ammoniak, salpetrige Säure, Sal-

[20]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 1888 IV. Bd. S. 109.
[21]) Chem. Ztg. 1889. S. 284.

Digitized by Google

peterſäure, Schwefelſäure ꝛc. beurteilen (vergl. unter „Waſſer"). Der „Kornbranntwein", welcher häufig noch über Wachholder, Fenchel-, Kümmel- oder Anisfrüchte rektifiziert, aber auch mit Feinſprit verſchnitten wird, kennzeichnet ſich durch das Kornfuſelöl, welches aus Önanthäther, freier Önanthſäure, Caprył-, Caprinſäure ꝛc. beſtehen ſoll. Man wird auf dieſe aus dem Geruch der flüchtigen Säure nach der Marquardt'ſchen Methode ſchließen können.

Die ſog. „Doppelbranntweine" ſind etwas ſorgfältiger gereinigte Branntweine mit etwas höherem Alkoholgehalt.

b) Kirſchbranntwein oder Kirſchwaſſer zeichnet ſich durch einen Gehalt an „Blauſäure" aus; über die Beſtimmung derſelben vergl. S. 503. Im Zwetſchenbranntwein konnte Petrowitſch keine oder nur Spuren von Blauſäure nachweiſen.

c) Cognak (Franzbranntwein), gewonnen durch Deſtillation des Weines, iſt durch eine verhältnismäßig große Menge von höheren Alkoholen (normalem Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, Hexyl- und Heptylalkohol), ferner durch Äther der Propion-, Butter- und Caprylſäure ꝛc. ausgezeichnet. Das eigentümliche Aroma ſoll der Cognak einem bei 178° C. ſiedenden Terpen (etwa 1,20 g pro 1 hl) verdanken.

Die Volumzunahme des Chloroforms nach der Röſe'ſchen Methode iſt durchweg verhältnismäßig groß. Dieſelbe rührt aber bei echtem Cognak nie allein von Amylalkohol her, wovon man ſich durch die Marquardt'ſche Fuſelöl-Beſtimmung überzeugen kann. Die Oxydation der mit Chloroform extrahierten Verbindungen liefert neben Valerianſäure ſtets Butterſäure und auch Eſſigſäure ꝛc. Da letztere von einer Äthylverbindung herrührt und Äthylalkohol nur in Form eines Eſters z. B. als butterſaurer Äthyläther ꝛc. in Chloroform löslich iſt, ſo deutet das Auftreten von Butterſäure und Eſſigſäure in den Oxydationsprodukten nach Marquardt's Methode auf einen Gehalt von Butylalkohol und butterſaurem Äthyläther ꝛc. hin, welche beide für echten Cognak charakteriſtiſch ſind.

Echter Cognak darf keine Zuckercouleur enthalten, die gelbe Farbe muß vom Lagern in Fäſſern herrühren (vergl. S. 506); ein nennenswerter Gehalt an Mineralſtoffen (Kalk, Chloriden ꝛc.) deutet auf einen Zuſatz von Waſſer.

Nach Nieder ſtadt ſoll echter Cognak 0,016—0,025 % Phosphorſäure enthalten, welche den Kunſt-Cognaks fehlt; es iſt aber nicht einzuſehen, wie die Phosphorſäure in das Weindeſtillat gelangen ſoll; ſie kann nur von etwaigem Weinzuſatz herrühren.

Rocques[22]) deſtilliert die fraglichen alkoholiſchen Getränke in der Weiſe, daß nur Tropfen für Tropfen übergehen und die Deſtillation $1\frac{1}{2}$ Stunden währt. Er ſammelt von $\frac{1}{2}$—1 l 9 verſchiedene Deſtillate à 50 cc und prüft dieſelben mit Roſanilinbiſulfit, Anilinacetat, conc. Schwefelſäure und ammoniakaliſcher Silberlöſung.

Beim echten Cognak giebt das 3., 4., 5. und 6te Deſtillat mit conc. Schwefelſäure eine Roſa-Färbung, welche beim Erhitzen rot und dann gelb-

[22]) Zeitſchr. f. angew. Chem. 1888. S. 531.

Digitized by Google

braun wird. Die beiden ersten Anteile des Destillats riechen nach Aldehyd, die 3 folgenden nur nach Alkohol. An Aldehyd und Furfurol soll der echte Cognak reicher als sonstige Branntweingemische sein. Das Bouquet soll sich im 6. und 7ten Anteil des Destillats finden.

Der „Tresterbranntwein" wird durch Vergähren der Weintreester und Destillation sowie durch Destillation der von Weinhefe erhaltenen Produkte gewonnen; er ist geringwertig und wird häufig dem Cognak beigemengt.

d) Rum. Derselbe wird durch Vergähren von Zuckerrohrmelasse und Zuckerrohrrückständen gewonnen. Echter Original-Rum enthält zwischen 60—90 Volumprocente Alkohol. Meistens gelangt er mit Wasser verschnitten in den Handel. Dagegen läßt sich nichts einwenden, wenn er entsprechend billiger ist. Dagegen ist es unstatthaft, ein gleichzeitig mit Sprit verschnittenes Gemisch noch als „echten Rum" oder einfach als Rum zu bezeichnen. Freie Ameisensäure kann nach S. 503 nicht mehr als charakteristisch für echten Rum angesehen werden.

Die Gelbfärbung darf ebenso wie bei Cognak nicht von Zuckercouleur herrühren (vergl. S. 506).

e) Arrak. Für Arrak, welcher aus Reis und den Samen der Arekapalme unter Zusatz des Saftes vom Cocosnußbaum (Batavia-Arrak) gewonnen wird, giebt es noch geringere chemische Merkmale zur Unterscheidung. Echter Arrak ist fast farblos, hinterläßt nur geringen Rückstand und besitzt keine Schärfe.

Diese Getränke werden von dem geübten Praktiker durch Geruch und Geschmack mit mehr Sicherheit unterschieden als durch die chemische Analyse.

Wer echte Original-Getränke dieser Art haben will, scheue angemessene Preise nicht und halte sich an durchaus zuverlässige Bezugsquellen.

Essig.

Der durch Gährung zuckerhaltiger bzw. alkoholhaltiger Flüssigkeiten erhaltene Essig besteht im wesentlichen aus einer Mischung von Essigsäure und Wasser neben etwas Essigäther und solchen Substanzen, aus denen der Essig hergestellt ist.

Der gewöhnliche Haushaltungsessig enthält 3,5—5 %, der Weinessig 5—8 %, Essigsprit 10—12 % Essigsäure.

1. Bestimmung des Säuregehaltes.

10 cc Essig werden wie üblich mit Normalalkali (am besten Normalammoniak) unter Zusatz von Lackmustinktur oder einem sonstigen Indikator titriert.

1 cc Normalalkali = 0,06 g Essigsäure oder 0,051 g Essigsäureanhydrid,

1 Gewichtsteil Schwefelsäure (SO_3) = 1,5 Gewichtsteilen Essigsäure ($C_2H_4O_2$).

Digitized by Google

In der Praxis wird die Essigsäure meistens mit dem Otto'schen Acetometer bestimmt; es ist nichts anderes als eine calibrierte Röhre, in welche man eine bestimmte Menge Essig mit Lackmustinktur und dazu so lange Normalammoniak fügt, bis die Flüssigkeit blau erscheint. Die Röhre ist so eingeteilt, daß die Teilstriche für die zugesetzte Menge Normalammoniak direkt die Procente „Essigsäure" angeben.

2. Spez. Gewicht.

Wie üblich durch das Pyknometer oder die Westphal'sche Wage (vergl. S. 358).

3. Extrakt und Mineralstoffe.

Durch Eindampfen von 100 cc Essig, Trocknen bzw. Glühen des Rückstandes wie bei Spiritus und Wein.

Nur Obst-, Bier- und Weinessig enthalten nennenswerte Mengen Extrakt und Mineralstoffe; der Branntweinessig ist fast frei davon.

Die Mineralstoffe werden wie üblich auf Phosphorsäure, Kali und Kalk untersucht.

4. Aldehyd und Alkohol.

Zur Prüfung auf Aldehyd und noch unzersetzten Alkohol neutralisiert man den Essig mit Natronlauge, destilliert und prüft das Destillat nach S. 250 No. 8 auf Alkohol und nach S. 502 No. 5 auf Aldehyd.

5. Metalle.

Als Metalle, herrührend von den verwendeten Zubereitungs- oder Aufbewahrungsgefäßen, können im Essig Kupfer, Blei, Zink und Eisen vorkommen. Ueber die Nachweisung geringer Mengen Kupfer vergl. unter Spiritus S. 508 No. 15. Zur quantitativen Bestimmung wird eine entsprechende Menge Essig eingedunstet, zunächst mit Schwefelwasserstoff und weiter mit Ammoniak und Schwefelammonium behandelt (vergl. unter Boden S. 45).

6. Freie Mineralsäuren.

An freien Mineralsäuren sind oder sollen Schwefelsäure, Salz- und Salpetersäure beobachtet worden sein.

a) Qualitative Prüfung.

Man löst 0,1 g Methylviolett (und zwar B 2 Nr. 56 von der Farbenfabrik Bayer & Co. in Elberfeld) in 1 l Wasser und setzt zu 20—25 cc Essig 4—5 Tropfen dieser Lösung. Bei Gegenwart von freien Mineralsäuren entsteht eine blaugrüne bis grüne Farbe.

Einige Tropfen einer Lösung von Tropäolin 00 erzeugen alsdann sofort rote Wolken.

Oder man digeriert nach Föhring den Essig mit einem Stückchen hydratischen Schwefelzinks; bei Anwesenheit von freien Mineralsäuren tritt Schwefelwasserstoffentwickelung auf. Diese Methode soll sich auch zur quantitativen Bestimmung eignen.

Wenn man 50—100 cc unter Zusatz von etwas Stärke (0,01 g) auf $^1/_5$ eindunstet und dann Jodlösung zusetzt, so tritt bei Gegenwart von freier Mineralsäure (Schwefelsäure) keine Blaufärbung ein, weil die Stärke

Digitized by Google

in Zucker übergeführt ist; tritt dagegen Blaufärbung ein, so ist keine freie Schwefelsäure anzunehmen.

Wenn man ferner Essig unter Zusatz von einigen Körnchen Zucker in einer weißen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so hinterbleibt bei Gegenwart von freier Schwefelsäure ein dunkelbrauner bis schwarzer Fleck.

Reiner Essig (Wein-, Obst- und Biereſſig) liefert eine alkalische Asche; reagiert letztere neutral, so sind freie Mineralsäuren anzunehmen. Der Spriteſſig liefert stets eine neutrale Asche.

b) Quantitative Bestimmung.

α) Salzsäure und Salpetersäure. 300—500 cc werden mit vorgelegtem Kühler destilliert und im Destillat einerseits die etwa vorhandene Salzsäure mit Silberlösung wie üblich quantitativ bestimmt, während die Prüfung und Bestimmung der Salpetersäure nach den S. 156—159 angegebenen Methoden erfolgt.

β) Schwefelsäure (und Salzsäure). Nach A. Hilger[23]) werden 20 cc des fraglichen Essigs nach der Tüpfelmethode auf neutralem Lackmuspapier mit Normalalkali genau neutralisiert, die neutrale Flüssigkeit bis auf etwa den 10ten Teil eingedampft, mit einigen Tropfen der obigen Methylvioletlösung versetzt, bis auf etwa 3—4 cc mit Wasser verdünnt und heiß mit Normalschwefelsäure bis zum Farbenübergange, der sehr scharf eintritt, zersetzt. Die verbrauchte Menge Normalschwefelsäure wird vom verbrauchten Normalalkali abgezogen, der bleibende Rest an Normalalkali auf die vorhandene Mineralsäure (Schwefelsäure oder Salzsäure) berechnet. Es kann auch in der Siedhitze, am besten in einer Porzellanschale gearbeitet werden.

Das Verfahren beruht also darauf, daß Natriumacetat bei 60—70° C. bzw. bei Siedhitze durch Schwefelsäure vollkommen zersetzt wird.

B. Kohnstein[24]) schüttelt 100 cc des fraglichen Essigs mit frisch ausgeglühtem Magnesiumoxyd, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert, und filtriert. Vom Filtrat werden 25—50 cc in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand bei nicht zu hoher Temperatur geglüht. Essigsaures Magnesium geht hierbei in unlösliches kohlensaures Magnesium über, während schwefelsaures und Chlor-Magnesium (herrührend von freier Schwefelsäure und Salzsäure) bestehen und löslich bleiben. Man löst daher in Wasser, filtriert und bestimmt im Filtrat nach Entfernung von etwa vorhandenem Kalk die Magnesia als Pyrophosphat, zieht von dieser Menge die ursprünglich im Essig vorhandene Magnesia ab und berechnet aus dem Rest die dieser Magnesia entsprechende Menge freie Schwefel- oder Salzsäure.

M. Bizern[25]) macht gegen dieses Verfahren geltend, daß das kohlensaure Magnesium in Wasser nicht unlöslich ist, und schlägt folgendes, allerdings sichereres Verfahren vor:

---

[23]) Archiv f. Hygiene Bd. 8. S. 448.
[24]) Dingler's polyt. Journ. 1885. Bd. 256. S. 128.
[25]) Chem. Ztg. 1886 Repertorium. S. 83.

Digitized by Google

In etwa 50 cc des fraglichen Essigs wird die Gesamtmenge Mineralsäure, also Schwefelsäure durch Fällen mit einer salzsauren Chlorbarium-Lösung, Salzsäure nach Neutralisieren mit Alkali und Wiederansäuern mit Salpetersäure durch Silberlösung wie üblich bestimmt. Wenn keine freien Säuren dieser Art vorhanden sind, so entstehen auf diese Weise nur schwache Trübungen. Darauf werden 50 cc Essig in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht und im Glührückstande ebenfalls wie oben die vorhandene Menge Schwefel- oder Salzsäure bestimmt. Die Differenz zwischen der ersten und letzten Bestimmung giebt die Menge freie Säure, da diese durch Glühen des Rückstandes verflüchtigt werden.

Freie Salpetersäure kann ebenfalls nach S. 156—159 durch Bestimmung derselben im natürlichen Essig und im eingedampften und geglühten Rückstande ermittelt werden.

7. Fremde, freie organische Säuren.

Dieselben dürften kaum im Essig vorkommen. Im Weinessig kann allerdings freie Weinsäure, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, vorhanden sein; sie wird wie bei „Wein" (vergl. dort) bestimmt. Mitunter wird dem Essig auch Weinsäure als solche zugesetzt.

Etwa vorhandene Oxalsäure giebt sich durch Zusatz von Chlorcalciumlösung zu erkennen.

8. Scharfe Pflanzenstoffe.

50 oder 100 cc Essig werden mit Alkali oder kohlensaurem Alkali genau neutralisiert und eingedampft; der mit Wasser wieder aufgenommene Rückstand darf nicht scharf schmecken oder an Aether keine Bestandtheile abgeben, welche einen scharfen Geschmack besitzen.

9. Unterscheidung der einzelnen Essigsorten.

Die einzelnen Essigsorten lassen sich nur im unvermischten Zustande einigermaßen unterscheiden.

Branntweinessig hat einen rein sauren Geschmack und hinterläßt nur wenig Abdampf- und Glührückstand — letzterer ist von neutraler Reaktion —.

Wein-, Bier- und Obstessig liefern dagegen mehr oder weniger Abdampfrückstand (0,25—1,50 %) und eine alkalisch reagierende Asche mit mehr oder weniger Kali und Phosphorsäure.

Der Weinessig kann ferner an dem Gehalt von Weinstein erkannt werden. Man verdampft zu dessen Bestimmung etwa $^1/_2$ l Essig auf 100 cc ein, setzt nach dem Erkalten ein gleiches Volumen Alkohol zu und läßt eine Zeitlang stehen; der sich alsdann ausscheidende Weinstein wird gesammelt und wie unter „Wein" angegeben ist, bestimmt.

Bier-, Malz- und Stärkezucker-Essig enthalten durchweg Dextrin, welches durch Vermischen mit gleichviel starkem Spiritus ausgeschieden werden kann.

Den Holzessig erkennt man daran, daß man den Essig nach Neutralisation mit Natriumcarbonat destilliert und das Destillat nach S. 501 mit Kaliumpermanganat prüft.

Digitized by Google

Bier und dessen Rohmaterialien.

I. Wasser.

Über die Untersuchung des Wassers vergl. weiter unten S. 566.

Was die Beurteilung eines Wassers für Brauereizwecke anbelangt, so muß dasselbe vor allem klar, hell und rein sein; bezüglich der anderen Stoffe gelten folgende Ansichten:

Ein Wasser mit viel organischen Stoffen liefert ein weniger haltbares Bier und befördert beim Einweichen der Gerste die Schimmelbildung; ein Wasser, welches Ammoniak, salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff enthält, muß von jeglichem Gebrauch ausgeschlossen werden. Ein hartes, kalkreiches Wasser giebt eine geringere Zuckerausbeute aus dem Malz und liefert ein Bier von hartem Geschmack; je weicher ein Wasser, um so stickstoff- und aschereicher sind im allgemeinen die Würzen; mit zunehmender Härte nimmt nach Erhard der Stickstoffgehalt der Würzen regelmäßig ab.

Zum Einweichen der Gerste hat ein hartes, kalkreiches Wasser gewisse Vorzüge, indem es weniger Stoffe (besonders weniger Phosphorsäure) löst, andererseits aber verlangsamt es den Weichproceß.

Gypshaltiges Wasser soll die Klärung der Würze befördern.

II. Gerste.

Die übliche chemische Untersuchung der Gerste hat für die Beurteilung derselben zu Brauereizwecken keine große Bedeutung. Man bestimmt nach den unter „Futterstoffe" S. 311 u. f. f. angegebenen Methoden den Wasser-, Asche-, Phosphorsäure- und Proteïngehalt, wohl auch den Gehalt an Stärkemehl; im allgemeinen gelten die proteïnarmen und stärkereichen Gersten als geeigneter für Brauereizwecke, wie proteïnreiche und stärkearme. Der günstigste Proteïngehalt dürfte zwischen 8,5—10,0 % liegen; Gerste mit über 11,5 % Proteïn gilt nicht mehr als geeignet. Auch empfiehlt sich für Brauereigerste die Bestimmung des Gehalts an löslichen Stickstoffverbindungen, denn je mehr lösliches Eiweiß in der Gerste, desto größer „scheint" das diastatische Vermögen des Malzes zu sein, das aus der Gerste erzeugt wurde.

Ebenso wichtig als diese Bestimmungen sind das sogenannte Hektolitergewicht, die Prüfung auf Keimfähigkeit, auf Reinheit von Schimmel und Pilzen und auf die äußeren Merkmale.

Digitized by Google

1. Unter Hektolitergewicht

versteht man das Gewicht eines Hektoliters Gerste.

Nach diesem wird in der Praxis vielfach der Wert einer Gerste beurteilt, obwohl ein gutes Verhalten in dieser Richtung nicht immer mit guten Eigenschaften des daraus erzeugten Malzes zusammenfällt. Als niedriges Hektolitergewicht gilt 60—64 kg, als mittleres 64—66 kg, als hohes 66—71 kg und als höchstes 75 kg.

2. Die Prüfung auf Keimfähigkeit

geschieht nach dem weiter unten unter „Untersuchung von Sämereien" angegebenen Verfahren. Es mag hier noch daran erinnert werden, daß die schlechte Keimfähigkeit einer Gerste auch von Schwefelung derselben herrühren kann, welche bei stark gelben oder auch mißfarbig gewordenen Gersten angewendet wird, um sie hell zu machen. Die Schwefelung kann dann, wie bei Hopfen angegeben, nachgewiesen werden.

3. Die Prüfung auf Schimmel

führt man so aus, daß man ein etwa halb mit Wasser gefülltes Erlenmeyer-Kölbchen von etwa 200 cc Inhalt, welches mit einem ziemlich festen Wattepfropfen verschlossen ist, erhitzt und das Wasser allmählich bis auf ca. 10 cc einkocht. Durch diese Operation ist sowohl das Kölbchen als auch das darin enthaltene Wasser steril geworden. Nach dem Abkühlen giebt man soviel von der Gerste zu, daß diese gut befeuchtet ist. Man stellt dann das Kölbchen unter Verschließen mit dem Baumwollepfropfen und Papier in einen auf 30—40° C. erwärmten Trockenschrank; tritt nach 1—2 Tagen deutliche Schimmelbildung ein, so dürfte die Gerste unbrauchbar sein; vergl. S. 240.

4. Schnittprobe.

Ebenfalls von Wichtigkeit ist die Beschaffenheit des Mehlkörpers der Gerste, ob derselbe mehlig, halbmehlig, halbspeckig, halbglasig oder ganzspeckig, ganzglasig ist. Die Erfahrung nämlich hat gelehrt, daß das aus speckiger Gerste gewonnene Darrmalz eine harte Beschaffenheit besitzt, beim Maischprocesse sich schwer verarbeitet und eine verhältnismäßig geringe Ausbeute giebt, auch daß man nur aus einer gleichmäßigen Gerste ein gleichmäßiges Malz erzielt. Um die Beschaffenheit des Mehlkörpers zu prüfen, muß eine Anzahl Körner mit einem scharfen Messer durchschnitten und das Verhältnis der mehligen, halbspeckigen und ganzspeckigen in Procenten angegeben werden. Besser bedient man sich zum Durchschneiden des Farinatoms von Prinz in Karlsruhe.

Als Merkmale einer guten Braugerste gelten: frischer Strohgeruch, glänzendes Aussehen, sowie weiße Farbe — doch soll auf letztere nicht allzu großer Wert gelegt werden, vergl. bezüglich Schwefelung unter Keimfähigkeit —, der Mangel an ausgewachsenen Körnern und Körnern mit braunen Spitzen, ferner das Fehlen von halben Körnern und Verunreinigungen — da solche Gersten leicht schimmelig sind, oder es bei der Keimung werden —; auch wird auf die Form der Gerste, ob sie kurz und bauchig ist, viel Wert gelegt.

Digitized by Google

III. Malz.

Die Bestimmung des Wassers, Stickstoffs, Fettes, der Asche und darin Kali und Phosphorsäure erfolgt nach den allgemeinen für Futtermittel S. 211—239 bzw. für Asche S. 204 angegebenen Methoden; die Prüfung auf Schimmel wie vorstehend bei Gerste S. 515 oder nach S. 240.

Für die Probenahme und Wasserbestimmung hat eine aus Brauerei-Sachverständigen bestehende Versammlung auf der „Intern. land- und forstw. Ausstellung in Wien 1890 folgende Vereinbarungen getroffen:

1. Probenahme.

„Die Probe soll ein richtiges Durchschnittsmuster repräsentieren. Am geeignetsten ist es, den Malzhaufen umzuschaufeln, sodann an verschiedenen Stellen Proben zu nehmen, die gut durchzumischen sind. Wenn diese Probenahme nicht durchführbar ist, so kann ein Probestecher Verwendung finden. Unter keiner Bedingung geht es jedoch an, von der Oberfläche eines nicht umgeschaufelten Malzhaufens Proben zu nehmen. Die an verschiedenenen Stellen genommenen Proben sind durchzumischen und davon 500 g bzw. 1 l Malz zur Untersuchung einzusenden. Zur Verpackung können dienen: trockne Pulvergläser mit glatt eingeschliffenem Stöpsel, Pulvergläser mit dicht schließender Metallverschraubung, dicht verlöthete oder verschraubte Blechbüchsen, trockne Glasflaschen mit Kork und Pergamentpapier gedichtet. Bei der Einsendung ist anzugeben: Zweck der Untersuchung, Darrtemperatur und wenn möglich die Provenienz der Gerste, aus welcher das Malz erzeugt wurde."

2. Bestimmung des hygroskopischen Wassers.

„Ca. 5 g Malzkörner werden zwischen Spangenuhrgläsern genau abgewogen, in einer entsprechenden Mühle verlustlos[1]) geschrotet und das Malzpulver sodann getrocknet. Die Trocknung kann geschehen entweder in einem gut ventilierten Lufttrockenschrank bei 97—105° C., oder besser im Trommelwasserbade bei gleichzeitigem Durchsaugen von Wasserstoff. Die Trocknung im Lufttrockenschranke soll höchstens 4 Stunden dauern, wobei nach je 2 Stunden gewogen wird.

Die Differenz zweier Proben darf 0,25 % des Wassergehaltes nicht überschreiten. Im Trommelwasserbade ist bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen. Sehr feuchtes Malz ist bei niederer Temperatur vorzutrocknen."

3. Extraktbestimmung.

50 g fein gemahlenes Malz werden in ein gewogenes Becherglas, besser einen Becher von Metall von etwa 500 cc Inhalt gefüllt, mit ca. 200 cc destilliertem Wasser von 45° C. angerührt und bei dieser Temperatur genau ½ Stunde lang digeriert, indem man das Gefäß in ein auf dieselbe Temperatur gebrachtes Wasserbad setzt und mittelst eines Thermometers fast

[1]) Wie dieses ausgeführt werden soll und kann, ist in der Quelle (Chem. Ztg. 1890 Nr. 81), welcher ich diese Vereinbarung entnahm, nicht enthalten.

Digitized by Google

beständig umrührt. Nach Verlauf der halben Stunde erhitzt man das Wasserbad stärker und zwar so, daß die Temperatur der Maische von Minute zu Minute um je 1° C. steigt und in 25 Minuten die Temperatur von 70° C. erreicht wird. Auf dieser Temperatur wird sodann die Maische erhalten, indem man von Minute zu Minute durch Herausnehmen eines Tropfens derselben und Betupfen mit einem Tropfen Jodlösung prüft, ob die Würze noch Stärke oder dieser nahestehende Dextrine (Amylo- oder Erythro-Dextrine) enthält. (Es muß hervorgehoben werden, daß die Reaktionen erst dann eintreten und vorgenommen werden dürfen, wenn der herausgenommene Tropfen Würze kalt geworden ist.) Enthält die Würze noch Stärke oder Amylodextrin, so entsteht durch das Betupfen mit Jodlösung eine blaue Färbung, enthält sie noch Erythrodextrin eine rote Färbung; Achroodextrine, welche neben Maltose allein noch in der Würze enthalten sein sollen, färben sich durch Jodlösung nicht mehr. Der Zeitpunkt, bei welchem Stärke und Dextrin sämtlich in Maltose und Achroodextrine umgewandelt sind, d. h. also, bei welchem die Blau- und auch die Rotfärbung durch Jod eben verschwunden sind, wird genau bestimmt und gemerkt; denn die Zeitdauer, welche von der Erreichung der Temperatur 70° C. bis zum Verschwinden jener Reaktion gebraucht wird, heißt die Verzuckerungsdauer oder Auflösungszeit und diese ist in Minuten anzugeben. Je rascher ein Malz verzuckert, desto besser, diastasereicher ist es, umgekehrt ist aber ein schlecht verzuckerndes Malz nicht immer ein unbrauchbares. Die meisten Malze verzuckern zwischen 15—45 Minuten. Das Optimum der Verzuckerungszeit ist nach Lintner 30, nach Aubry 45 Minuten, schlecht verzuckernde Malze brauchen eine Stunde und länger. Siehe auch weiter unter Bestimmung des Fermentativvermögens des Malzes S. 520.

Ist die Verzuckerung beendet, so kühlt man rasch ab, stellt das Gefäß auf die benutzte, genau gehende Wage und giebt nun solange und zuletzt tropfenweise destilliertes Wasser zu, bis der Inhalt des Gefäßes genau 400 g wiegt. Dann mischt man gut durch, giebt den ganzen Inhalt auf ein Faltenfilter und filtriert die Würze durch dasselbe, indem man die zuerst ablaufenden ca. 100 cc wieder zurückgiebt. Hierbei ist auf die Beschaffenheit des Filtrates zu achten: gutes Malz soll ein klares, nicht opalisierendes Filtrat geben, das sich nicht leicht an der Luft trübt; schlecht verzuckerndes und auch junges Malz geben unter Umständen ein trübes, schleierhaftes Filtrat.

Auch der Geruch der Würze ist dahin zu untersuchen, ob er rein aromatisch ist oder ob derselbe noch durch einen unangenehmen Beigeruch beeinträchtigt wird.

Ist sämtliche Würze durch das Filter gegangen, so wird diese nochmals gut durchgemischt und mittelst des Pyknometers oder der Westphalschen Wage S. 358 das spez. Gewicht derselben bestimmt und aus der Extrakttabelle von Balling XI am Schluß — vielfach wird auch die von Schultze-Ostermann XIII a angewendet — der Extraktgehalt der Würze (e) hierzu abgelesen.

Die Extraktausbeute aus dem lufttrockenen Malze berechnet man nach der Formel:

Digitized by Google

$$p = \frac{e}{100 - e} (w + 2\,H)$$

und die Extraktausbeute aus dem wasserfreien Malz nach der Formel:

$$p_1 = \frac{100\,p}{f}$$

worin

e den Extraktgehalt der Würze z. B. = 9,35 %,

w den Wassergehalt des Malzes in Procenten z. B. = 4,65,

H das zur Herstellung der Würze zugesetzte Wasser, also im ganzen 350 g, ferner

f die Malztrockensubstanz = 95,65 % bedeuten.

Es ist alsdann Extraktausbeute des natürlichen Malzes:

$$p = \frac{9{,}35}{95{,}65} (4{,}65 + 700) = 72{,}68\ \%$$

oder auf Trockensubstanz berechnet:

$$p_1 = \frac{100 \times 72{,}68}{95{,}65} = 75{,}96\ \%.$$

Gute Malzsorten geben 74—82 % Extraktausbeute der Malztrockensubstanz.

Die vorstehende Methode liefert nur dann gute und vergleichbare Resultate, wenn sie aufs genaueste innegehalten und stets gleichmäßig ausgeführt wird.

Die oben erwähnte Versammlung von Brauerei-Sachverständigen auf der forst- und landwirtschaftlichen Ausstellung in Wien 1890 hat daher noch folgende Vereinbarung getroffen:

„Das aus 50 g der Malzkörner erhaltene Malzmehl wird in einem mit Maischthermometer versehenen Becherglase (500 cc Inhalt) mit 200 cc Wasser von 45° C. eingeteigt und ½ Stunde im Maischwasserbade von 45° C. erhalten; hierauf wird die Temperatur auf 70° C. gesteigert und zwar derart, daß dieselbe in 25 Minuten erreicht ist.

Es soll demnach in jeder Minute eine Temperatursteigerung um 1° C. stattfinden. Bei 70° C. wird eine Stunde lang gemaischt, sodann rasch auf ca. 20° C. abgekühlt und das Maischgewicht auf der Wage auf 400 g mit destilliertem Wasser ergänzt."

Folgende Punkte sind zu beachten:

„Die Verzuckerungszeit wird von jenem Momente an gerechnet, wo die Maische 70° C. erreicht hat. Die Jodreaktion wird in üblicher Weise vorgenommen und zwar 10 Minuten nach Erreichung der genannten Temperatur in Intervallen von 5 zu 5 Minuten. Die einzelnen Jodproben sind nicht zurückzuspülen, falls eine Farbenbestimmung vorzunehmen ist.

Das Filtrieren soll in der Weise geschehen, daß die gut durchgemischte Maische auf einmal auf ein entsprechend großes Faltenfilter gebracht wird. Die zuerst ablaufenden 100 cc werden auf das Filter zurückgebracht. Der Trichter ist bedeckt zu halten und das Filtrat in einer

Digitized by Google

trockenen Stöpselflasche aufzufangen. Das Abwarten des vollständigen Ablaufens der Würze ist nicht notwendig. Geruch und Klarheit der Würze sind in üblicher Weise zu charakterisieren. Die Ablaufzeit ist nicht zu berücksichtigen, da für die Praxis nicht maßgebend. Die Farbe der Würze wird mit Jodlösung bestimmt. Die zum Vergleiche dienenden Jodlösungen sind in parallelwandigen Gläsern vor Licht geschützt aufzubewahren, um längere Zeit gebraucht werden zu können. Zur Dichtebestimmung sind nur Pyknometer zulässig. Das entsprechend gefüllte Pyknometer hat eine Stunde im Temperierbade zu verbleiben. An Stelle der bisher gebrauchten Schulze-Ostermann'schen Tabelle ist die von Balling zu benutzen.

Als Normaltemperatur können sowohl 15° C. als auch 17,5° C. gelten, je nachdem für welche Temperatur die verwendete Tabelle Gültigkeit hat.

Die Berechnung des Extraktgehaltes geschieht in der bekannten Weise nach der Proportionalitätsmethode.

Die Untersuchung von Farbmalz hat in der Weise zu geschehen, daß 25 g desselben mit 25 g Darrmalz von bekanntem Extraktgehalte gemaischt werden."

Wenngleich die so erhaltenen Resultate nicht mit der in der Praxis im großen erzielten Ausbeute übereinstimmen, so läßt die Methode doch bei umsichtiger Ausführung nicht nur die Größe der Extrakt-Ausbeute und damit den Wert des Malzes erkennen, sondern liefert dem Brauer auch Anhaltepunkte, wie er beim Einmaischen zu verfahren hat, ob er sehr langsam und vorsichtig die Temperatur der Maische erhöhen muß, oder ob er rascher damit vorgehen darf.

4. Maltosebestimmung.

Die in vorstehender Weise erhaltene Würze benutzt man auch zur Bestimmung der Maltose. 25 cc der Würze werden auf 200 cc verdünnt, von dieser etwa 1,0—0,6%igen Maltoselösung 25 cc mit 50 cc Fehling'scher Lösung nach Fr. Soxhlet 4 Minuten gekocht und weiter nach S. 229 behandelt.

Die dem gewogenen Kupfer entsprechende Maltosemenge ersieht man aus Tabelle V am Schluß.

Letztere bezieht sich auf 100 cc der Würze; dividiert man noch mit dem spez. Gewicht der Würze, so erhält man die Menge Maltose, welche in 100 g der Würze enthalten ist.

$$\text{Also } M = \frac{4 \times n \times x}{S},$$

wenn M die Maltose in 100 g Würze, n die Verdünnung der Würze, also hier 25 auf 200 cc d. h. n = 8fache Verdünnung, x = die dem Kupfer entsprechende Maltosemenge, S das spez. Gewicht der Würze.

Die Maltose soll nach den Beschlüssen obiger Kommission nur gewichtsanalytisch und nicht titrimetrisch nach Reischauer bestimmt werden.

Aus der Tabelle von Balling No. XI oder Schulze-Ostermann No. XIII a oder wohl richtiger von Ellion Tabelle XIII b am Schluß ersieht man, wie viel Gramm Extrakt in 100 g Würze von bestimmtem

Digitized by Google

spez. Gewicht enthalten sind, und daraus läßt sich weiter berechnen, wie viel Maltose im Extrakt der Würze ist. Man berechnet die Menge Maltose in 100 g (Würze-) Extrakt und giebt an: In 100 g Würze-Extrakt sind m Gramm Zucker (Maltose).

Ferner stellt man das Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker (Z : NZ) in der Würze fest. Aus obigen Berechnungen weiß man die Menge Extrakt und die Menge Zucker (Maltose) in 100 g Würze.

Nichtzucker (NZ) ist dann gleich Extrakt (e) — Zucker (M). Die Formel M (= Z) : NZ = 1 : x giebt dann das Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker an.

5. Bestimmung der Säure.

100 g feingeschrotetes Malz werden mit 500 cc säurefreiem Alkohol von 20% übergossen und unter öfterem Umrühren 4 Stunden lang (ein mehr schadet nicht!) stehen gelassen. Darauf wird filtriert und 100 cc des Filtrates mit $^1/_{10}$ Normal- (Kali- oder Natron-) Lauge titriert, 1 cc der Lauge entsprechen 0,009 g Milchsäure.

Gute Malze geben 0,2—0,5% Säure als Milchsäure berechnet.

6. Farbentiefe der aus Malz dargestellten Würze.

Man vergleicht einfach die Farbe von 100 cc Würze mit einer ebenso tiefen und dicken Schicht von 100 cc Wasser, welchem man nach und nach je 0,1 cc einer $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zugiebt, bis diese Mischung die Farbentiefe der fraglichen Würze erreicht hat.

(Nach Leyser verwendet man zweckmäßig einen Brausepulverbecher, ein Glas, dessen Inneres durch eine Glaswand in 2 Hälften getheilt ist.)

Die Farbentiefe wird einfach durch die Anzahl cc der verbrauchten $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung ausgedrückt.

7. Die Schnittprobe

wird in derselben Weise ausgeführt wie bei Gerste.

8. Bestimmung der diastatischen Kraft (des Fermentativvermögens) des Malzes.

Man bereitet zu dem Zweck nach Lintner eine Normalstärkelösung, indem man reinste Kartoffelstärke mit so viel 7,5%iger Salzsäure übergießt und mischt, daß die Säure über der Stärke steht; man läßt 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur und 3 Tage bei 40° C. stehen; nach dieser Zeit hat die Stärke die Fähigkeit, Kleister zu bilden verloren. Die so behandelte Stärke wird durch Dekantation so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis blaues Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr giebt, das Wasser möglichst abgesogen und die Stärke an der Luft getrocknet. Dieselbe löst sich jetzt leicht und klar in Wasser; ein schwaches Opalisieren der Lösung thut ihrer Verwendbarkeit keinen Abbruch.

Man löst 2 g dieser Stärke in 100 cc Wasser (Normalstärkelösung); ferner extrahiert man 25 g Malz (Darrmalz fein gemahlen, Grünmalz sorgfältig zerquetscht) 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 500 cc Wasser und filtriert. Bei Grünmalz verdünnt man zweckmäßig das Filtrat mit der doppelten, bei sehr diastasereichem Malz sogar mit der dreifachen Menge Wasser.

Digitized by Google

Man giebt je 10 cc der Normalstärkelösung in 10 Reagierröhrchen, welche sich in einem zweckentsprechenden Halter (am besten Reischauer'schen Stern) befinden, läßt der Reihe nach 0,1, 0,2, 0,3 . . . bis zu 1,0 cc Malzlösung zufließen, schüttelt gut durch und läßt bei Zimmertemperatur 1 Stunde lang die Diastase einwirken. Darauf giebt man in jedes Röhrchen 5 cc Fehling'sche Lösung, schüttelt wieder gut durch, setzt den Halter mit den 10 Röhrchen 10 Minuten in kochendes Wasser und verfährt nach S. 228 weiter.

Die diastatische Kraft oder das Fermentativvermögen eines Malzauszuges wird = 100 gesetzt, wenn 0,1 cc eines Extraktes aus 25 g Malz mit 500 cc Wasser und 10 cc obiger Stärkelösung unter den vorstehenden Bedingungen 5 cc Fehling'sche Lösung reduzieren; bei 0,2 cc ist das Fermentativvermögen dann = 50, bei 0,4 = 25, bei 0,6 = 16,6 ꝛc.; dasselbe wird auf Malztrockensubstanz berechnet und beträgt z. B. für

Gutes Grünmalz bis zu	80
Bairisches Darrmalz . .	15—20
Lichtes Darrmalz . . .	25—30

IV. Hopfen.

Die chemische Untersuchung des Hopfens erstreckt sich meist nur auf die Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Hopfenmehl, Hopfenharz und auf die Prüfung etwaiger Schwefelung des Hopfens.

1. Den Wassergehalt

bestimmt man nicht durch Trocknen bei 100° C., sondern durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. 3—5 g Hopfen werden in einem Trockengläschen abgewogen und in einen mit Tubus und dichtem Hahn sowie mit frischer conc. Schwefelsäure versehenen Exsiccator gestellt, aus dem man mittelst Wasserstrahlpumpe die Luft aussaugt. Der nach eingetretener Gewichtskonstanz entstandene Gewichtsverlust giebt die Wassermenge an. Der Gehalt an Wasser soll 10 bis höchstens 17 % betragen.

2. Die von Wasser befreite Substanz

kann wie üblich zur Aschebestimmung verwendet werden; die Asche soll nicht mehr als 6—10 % ausmachen.

3. Gerbstoffgehalt.

10 g Hopfen werden 2 Stunden mit Wasser gekocht, abfiltriert, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat auf ein Liter verdünnt. In 20 cc wird die Gerbsäure mit ammoniakalischer Zinkacetatlösung im Überschuß ausgefällt und auf $^2/_3$ des Volumens eingedampft. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit warmem Wasser ausgewaschen, sodann in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4 [Vol.] Wasser) gelöst und mit Kaliumpermanganat der Gehalt an Gerbsäure bestimmt. Zur quantitativen

Digitized by Google

Bestimmung der Gerbsäure nach der von Neubauer verbesserten Methode von Löwenthal sind erforderlich:

a) eine Lösung von Indigocarmin; 30 g reinster teigförmiger Indigocarmin werden in 1 l Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat auf 70° C. erwärmt, um die Lösung haltbarer zu machen;

b) eine Lösung von übermangansaurem Kalium, 2 g pro 1 l Wasser;

c) eine Lösung von chemisch reinem Tannin, 0,2 g in 100 cc.

Titerstellung: 20 cc der Indigocarminlösung werden in einem Becherglase mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Teil conc. Schwefelsäure und 4 Teile Wasser) versetzt und mit Wasser bis zu $^3/_4$ l verdünnt. Man stellt das Becherglas auf weißes Papier und läßt tropfenweise von der Chamäleonlösung zufließen, bis die blaue Indigolösung in ein glänzendes Goldgelb übergegangen ist; die Färbung der Lösung wird hierbei zuerst nach und nach dunkelgrün, dann hellgrün, bis schließlich eine grüngelbe Nüance auftritt, welche der nächste Tropfen der Chamäleonlösung in eine goldgelbe verwandelt.

Nach Feststellung der Beziehung zwischen Indigocarmin und Chamäleonlösung ermittelt man die zwischen letzterer und der Tanninlösung von obigem Gehalt. 20 cc der Indigolösung und 10 cc Tanninlösung werden unter Zusatz von 10 cc verdünnter Schwefelsäure und Wasser zu $^3/_4$ l verdünnt und darauf genau wie vorhin titriert. Von den verbrauchten cc der Chamäleonlösung zieht man die ab, welche die Indigolösung allein zur Entfärbung bedurfte und findet so die Chamäleonmenge, welche 10 cc Tanninlösung = 0,02 g Tannin zur Zerstörung verlangen.

Zweckmäßig ist hierbei, daß die 20 cc Indigolösung eine gleiche Anzahl oder besser noch einige cc der Chamäleonlösung mehr verlangen als die 10 cc Tanninlösung.

Der Hopfen soll 2—6 % Gerbsäure enthalten.

4. Alkoholextrakt.

10 g Hopfen werden am Rückflußkühler 12 Stunden mit 150 cc 85 %igen Alkohols gekocht, abfiltriert und nochmals 12 Stunden mit 85 %igem Alkohol gekocht. Die vereinten Auszüge werden eingedampft, bei 100° C. getrocknet und gewogen; der Alkoholextrakt schwankt zwischen 18—45 %.

5. Der Harzgehalt

wird aus der Differenz des Wasser- und Alkoholauszuges berechnet; er soll 10—18 % betragen.

6. Hopfenmehl (Lupulin).

Etwa 100 Hopfendolden von 10—20 g werden nach dem Trocknen über einem Haarsieb mit 0,5 mm weiten Löchern mittelst einer Pincette — nicht mit den Fingern — zerpflückt und die einzelnen Teile (Deckblätter, Fruchtspindel und Stiele) auf schwarzes Glanzpapier abgesiebt; darauf sammelt man die einzelnen Teile für sich, wägt sie einzeln, addiert die Gewichte und berechnet darnach den Procentsatz an den einzelnen Bestandteilen. Nach Fr. Haberlandt schwankt bei verschiedenen untersuchten Hopfensorten der Gehalt an:

Hopfenmehl von 7,92—15,70 %, Spindeln und Stengeln von 8,50—17,54 %
Dolden-(Deck-)Blättern 69,79—78,36 %, Reifen Früchten von 0,02— 7,80 %

Digitized by Google

7. Zur Prüfung auf Schwefelung

werden etwa 10 g Hopfen mit so viel destilliertem Wasser befeuchtet und angerührt, daß das Wasser noch über dem Hopfen steht und dann etwa 1 Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Den dadurch gewonnenen Extrakt giebt man in ein Kölbchen, fügt einige Stückchen granuliertes, absolut schwefelfreies Zink, sowie einige Tropfen einer 20procentigen reinen Salzsäure hinzu, so daß Wasserstoffentwickelung auftritt, und weist den durch etwa vorhandene schwefelige Säure gebildeten Schwefelwasserstoff in geeigneter Weise mittelst eines Papierstreifens nach, den man mit einer alkalischen Bleizuckerlösung an einigen Stellen betupft hat. Auftretende Bräunung oder Schwärzung zeigen das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff an. Es ist zweckmäßig, nebenher einen Kontrollversuch ohne Hopfenauszug zu machen.

8. Wertschätzung des Hopfens.

Hierzu können dienen:

a) Form, Größe und Farbe der Hopfendolden.

Die Dolden guten Hopfens sollen geschlossen und mehr oder weniger eiförmig, nicht kugelförmig sein; edler Hopfen hat nur mäßig große Dolden; als erwünschte Größe gilt: 25—30 mm Länge und 15—20 mm Breite an den breitesten Stellen.

b) Die Farbe der Dolden soll eine hellgelbgrüne, glänzende sein; eine hellgrüne Färbung deutet auf Unreife; überreifer Hopfen ist rot (stangenroter H.) gefärbt. Auch durch Lagern nimmt der Hopfen eine stetig stärkere rote Färbung an, verliert den seidenartigen Glanz und nimmt einen unangenehmen, trimethylaminartigen, fauligkäsigen Geruch an. Durch Schwefeln wird dann der Hopfen wieder lichter gefärbt. Die schwarze Färbung („Schwärze" oder „Ruß" 2c.) wird durch einen Pilz, Fumago salicina, hervorgerufen.

c) Die Doldenblätter sollen weich, dünn und dünnrippig sein, etwa 75 % der Hopfenzapfen, Rippen etwa 10—11 % derselben.

d) Das Hopfenmehl der Dolden, der wichtigste Bestandteil des Hopfens, soll von hellgelber Farbe sein; die Drüsen unter dem Mikroskop citronengelb, vollglänzend; mehlarme Hopfen werden „leicht", mehlreiche „schwer" genannt. Der Gehalt an Hopfenmehl schwankt zwischen 8—16 %. Über die Bestimmung siehe vorstehend Nr. 6.

e) Der Geruch des Hopfens soll stark aromatisch, fast betäubend, der Geschmack rein und angenehm bitter sein. Ordinärer Hopfen riecht stark, scharf, oft an Knoblauch erinnernd.

f) Feine Hopfensorten haben keine oder nur verkümmerte Früchte; Früchte in den Dolden deuten auf einen ordinären Hopfen.

V. Würze.

Die Würze wird im allgemeinen wie Malz bzw. Bier untersucht.

1. Extraktgehalt.

Derselbe wird in der Praxis entweder durch Balling's Saccharometer oder auch durch Bestimmung des spezifischen Gewichts mit der Westphal'schen Wage oder im Pyknometer (vergl. S. 358), und Nachschlagen des demselben entsprechenden Extraktgehaltes in der Balling'schen Ex-

Digitized by Google

traktabelle (vergl. Tabelle XI am Schluß) oder nach der Tabelle Schultze-Östermann (Nr. XIII a am Schluß) ermittelt.

Auf diese Weise wird jedoch nur annähernd der Extraktgehalt gefunden, wie er für rein praktische Zwecke einigermaßen genügt.

Für genaue Untersuchungen soll nach R. Riiber[1]) und H. Ellion[2]) der Extraktgehalt im luftverdünnten Raum bei etwa 97° C. ermittelt werden, zu welchem Zweck man etwa 10 g Würze wie bei Zuckersäften S. 442 abwägt.

Die Extrakt-Tabelle von Schultze-Östermann ist nach Trockensubstanzbestimmungen in der Würze bei 70—75° C. im Wasserbade unter gewöhnlichem Luftdruck berechnet, bei welcher die Maltose nicht alles Wasser verliert. Aus dem Grunde giebt diese Tabelle nicht den wirklichen Trockensubstanzgehalt an. H. Ellion hat daher (l. c.) eine neue Tabelle (Nr. XIIIb am Schluß) berechnet, welche den dem spezifischen Gewicht entsprechenden wirklichen Trockensubstanzgehalt angiebt und deren Werte entsprechend niedriger sind als die in der Tabelle von Schultze-Östermann.

2. Maltose.

50 cc Würze werden zu 500 cc verdünnt, hiervon 25 cc mit Fehling'scher Lösung 4 Minuten gekocht, das ausgeschiedene Kupferoxydul durch ein Asbestfilter filtriert und als Kupfer gewogen. Über die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Maltose vergl. Tabelle V am Schluß.

Will man die Maltose titrimetrisch bestimmen, so verfährt man wie bei Dextrose nach S. 227.

3. Dextrin.

25—30 cc Würze werden auf 200 cc verdünnt, mit 20 cc Salzsäure von 1,1285 spez. Gew. versetzt und 3 Stunden in einem kochenden Wasserbade erhitzt; nach dem Erkalten wird mit Natronlauge neutralisiert, auf 500 cc aufgefüllt und hiervon 25 cc zur Bestimmung der Dextrose nach S. 230 verwendet.

Um hieraus die Menge Dextrin zu finden, muß man die gefundene Menge Maltose durch Multiplikation mit $^{20}/_{19}$ oder 1,052 erst auf Dextrose reduzieren, diese Menge von der Gesamtdextrose abziehen und den Rest mit 0,9 multiplizieren. Angenommen, es sind 14 % Extrakt, 8,5 % Maltose und 13,0 % Dextrose gefunden, so ist die Dextrinmenge =

$$[13{,}0-(8{,}5 \times 1{,}052)]\ 0{,}9 = 3{,}65\ \%$$

4. Stickstoffsubstanz.

20 cc Würze werden in dem für die N-Bestimmungen gewählten Kolben im Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedunstet, dann tropfenweise — um ein plötzliches Aufblähen zu vermeiden — mit 20 cc conc. Schwefelsäure ꝛc. versetzt, erst mit kleiner, zuletzt mit starker Flamme bis zur Weißfärbung erwärmt und nach Kjeldahl S. 150 weiter behandelt.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890. S. 314.
[2]) Ebendort 1890. S. 291.

Digitized by Google

5. Säure.

20 cc Würze werden mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge nach der Tüpfelmethode titriert, indem man erst annähernd neutralisiert und dann unter jedesmaligem Zusatz von 0,2 cc einen Tropfen auf neutrales Lackmuspapier bringt und so lange fortfährt, bis der rote Ring um den Tropfen verschwindet.

Die Säuremenge wird auf Milchsäure berechnet; $^1/_{10}$ cc Normallauge = 0,009 g Milchsäure.

6. Asche.

25 cc Würze werden in einer geräumigen Platinschale zur Trockne eingedampft, darauf mit ganz kleiner Flamme verkohlt, die Kohle leicht zerdrückt und zum vollständigen Weißbrennen nach S. 203 verfahren.

7. Farbentiefe.

Siehe vorstehend bei Malz, S. 520 Nr. 6.

VI. Hefe.

In Anbetracht des großen Einflusses, den Hefe auf die Beschaffenheit des Bieres, namentlich auf dessen Geschmack und Haltbarkeit auszuüben vermag, ist es von Wichtigkeit, die Methoden kennen zu lernen, nach welchen ein Gemisch von verschiedenen Hefesorten analysiert und beurteilt werden kann.

1. Prinzip der Methode.

Durch die Untersuchungen Hansen's ist festgestellt, daß es unter den Hefen ebenso bestimmte Arten giebt, wie unter anderen Gattungen pflanzlicher Lebewesen und daß diese Arten durch Abänderung der Lebensbedingungen (wie Temperatur und Nährmedium) wohl einer vorübergehenden Umbildung fähig sind, nicht aber einer bleibenden, daß z. B. nicht, wie man früher annahm, durch Temperaturerhöhung Unterhefe dauernd in Oberhefe verwandelt werden könne. Hansen hat mehrere Hefearten reingezüchtet, namentlich auch von den sogenannten wilden Hefearten mehrere, so daß es möglich war, deren Verhalten zu den verschiedenen Lebensbedingungen zu studieren und darauf eine Methode zu gründen, nach welcher die sogenannten wilden Hefearten als solche bestimmt erkannt und somit eine Hefe überhaupt analysiert werden kann. Das sichere Unterscheidungsmerkmal ist von Hansen in der Askosporenbildung erkannt worden und darnach hat er 6 verschiedene Saccharomyces-Arten bzw. -Rassen gekennzeichnet, welche in den verschiedenen Gährungserscheinungen und den verschieden gearteten Bieren, welche sie erzeugen, sehr gut charakterisiert sind. Die Hefen vermögen sich nämlich nicht nur durch Sprossung zu vermehren, sondern auch durch Sporen, indem sich bei besonders lebenskräftigen Zellen das Protoplasma nach verschiedenen einleitenden Prozessen in mehrere Partien teilt, welche sich mit einer Membran umgeben und so in der Mutterzelle wie in einem Schlauche (Ascus) bleiben, bis die Haut derselben resorbiert wird.

Digitized by Google

Die Askoſporenbildungen der verſchiedenen Hefearten erhellen aus folgenden Abbildungen:

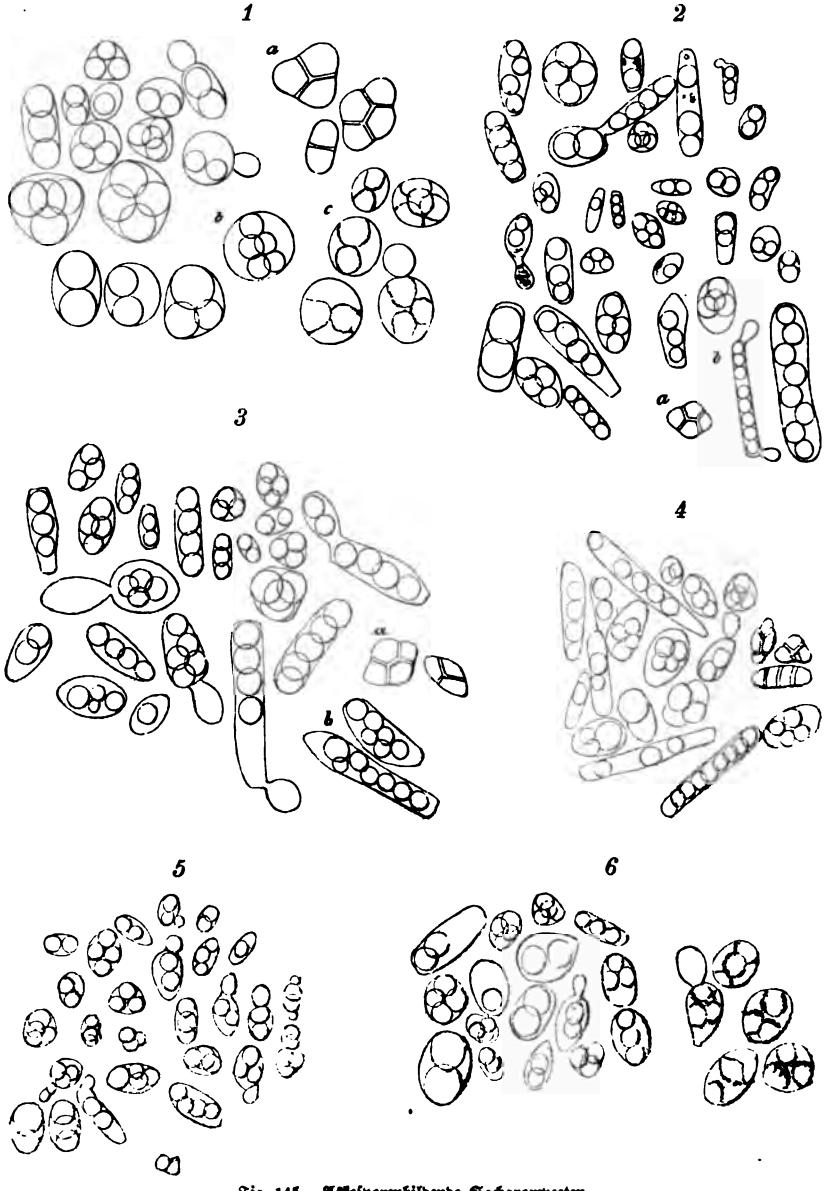


Fig. 145. Askoſporenbildende Sacharomyceten.

1 Sach. cerevisiae I, 2 Sach. Pastorianus I, 3 Sach. Pastorianus II, 4 Sach. Pastorianus III, 5 Sach. ellipsoideus I, 6 Sach. ellipsoideus II. — a Zellen mit Scheidewandbildung, b Zellen mit größerer Zahl von Sporen als normal, c Zellen mit deutlichen Anlagen zu Sporen (nach Hanſen).

Digitized by Google

Die Bedingungen, unter welchen die Askosporenbildung erfolgt, sind: Aufzucht von sehr kräftigen Hefezellen, sodann Entziehung der Nahrung bei Feuchtigkeit und Wärme. Namentlich der Grad der letzteren ist auf die Zeit, binnen welcher die Sporenbildung erfolgt, von großem Einfluß und unterscheiden sich hierin die verschiedenen Arten und Rassen so wesentlich, daß auf diesem Umstand die Unterscheidung derselben möglich ist.

Namentlich unterscheidet sich hierin die eigentliche in den Brauereien kultivierte Hefenart S. cerevisiae mit ihren verschiedenen Rassen wesentlich von den sogenannten „wilden" Hefearten, welche den Geschmack und die Klärfähigkeit der Biere beeinträchtigen, insofern, als sie unter denselben Bedingungen und bei derselben Temperatur viel später Askosporen bildet wie die sog. wilden Hefearten. In einem Gemisch von Hefen können sonach bei einem gleichen Untersuchungsmodus bei einer bestimmten, längere Zeit gleichmäßig eingehaltenen Temperatur nach einer bestimmten Zeit die wilden Hefearten an der Bildung von Askosporen erkannt und von der gleichzeitig vorhandenen, noch keine Sporen enthaltenden Unterhefe unterschieden und das gegenseitige ungefähre Verhältnis festgestellt werden.

2. Ausführung der Methode.

Soll Stellhefe einer Brauerei untersucht werden, so muß die Übersendung in einem sterilisierten Papier geschehen. Man sterilisiert eine Düte von Filtrierpapier sowie ein dazu passendes Couvert durch 3stündiges Erhitzen auf 150° C. und übersendet beides in einem zweiten Couvert der betreffenden Brauerei. In die Düte wird mittelst eines reinen, wenn möglich über einem Lampencylinder oder einem Spirituslämpchen vorher sterilisierten Löffels rasch eine Probe der zu untersuchenden Hefe gegeben, wobei die Düte die Flüssigkeit schnell auffaugt. Diese giebt man nun in das sterilisierte Couvert und beides wieder in ein zweites Couvert.

Soll Bier auf Hefetrübung untersucht werden, so gießt man nach gehörigem Umschütteln der Probe einen Teil desselben in ein Spitzglas und deckt dasselbe mittelst eines gut schließenden Deckels zu. Nach etwa 12 bis 24 Stunden untersucht man zunächst den entstandenen Bodensatz mikroskopisch und giebt, wenn dieser verschieden geformte Hefen enthält, den Rest in ein kleines Erlenmeyer-Kölbchen, welches sterilisierte Würze enthält und mittelst eines gut schließenden Wattepfropfens verschlossen ist.

Dieses mit der zu untersuchenden Hefe versetzte Gährkölbchen bringt man dann in den Thermostaten bei 25° C. und läßt es 24 Stunden stehen, während welcher Zeit die Würze in lebhafte Gährung kommt und die Hefezellen kräftig heranwachsen.

Die Entziehung der Nahrung und damit die Bildung der Askosporen erfolgt nun in der Weise, daß man die aus der Würze gewonnene Hefe in dünner Schicht auf Gypsblöckchen ausbreitet und diese in Glasdosen mit Einhaltung der nötigen Feuchtigkeit und Temperatur (25° C.) 30 bis 35 Stunden sich selbst überläßt. Die hierzu ausersehenen Gypsblöckchen werden vorher durch Abschaben von Staub ꝛc. gereinigt, dann sterilisiert, indem man sie mehrmals durch die Gasflamme zieht, wobei sie nicht zu stark erhitzt werden dürfen, da sie sonst leicht springen, oder mit Wasser

Digitized by Google

befeuchtet kryſtalliniſch werden und ſo die Sporenbildung verzögern oder verhindern. Die ſo ſteriliſierten Blöcke kommen in eine ebenfalls ſteriliſierte Glasdoſe.

Vorteilhafter iſt es, die Gypsblöcke ſamt der Glasdoſe bzw. in dieſer gleichzeitig durch Erhitzen auf 150° C. zu ſteriliſieren. Sodann giebt man auf den Boden der Glasdoſe etwas ſteriliſiertes Waſſer, läßt dasſelbe von den Gypsblöcken aufſaugen und fügt, nachdem ſich dieſelben vollgeſogen haben, noch etwas Waſſer zu, ſo daß dasſelbe etwa 2—3 mm hoch in der Doſe ſteht. Nun gießt man von der in dem Gährkölbchen am Boden abgeſetzten Hefe die Würze bis auf ca. 10 cc vorſichtig ab, ſo daß die Hefe nicht aufſteigt und nimmt mit einem ſteriliſierten Glasſtab von der in der zurückgebliebenen Würze durch Schütteln aufgeſchwemmten und verteilten Hefe einen Tropfen heraus und ſtreicht ihn in 1—3 Strichen auf dem Gypsblocke aus. Da es von außerordentlichem Einfluß auf die Sporenentwickelung iſt, daß die Schicht der Hefemenge nicht zu dick aufgetragen wird, und andererſeits eine zu dünne Schicht das Aufſuchen der Hefezellen erſchwert, ſo iſt auf die Menge der aufzulegenden Schicht große Sorgfalt zu legen: das günſtigſte Mengenverhältnis iſt getroffen, wenn die Streifen ſeideglänzend erſcheinen. Hat man 1 oder 2 Blöckchen mit derſelben Hefe beſtrichen, ſo giebt man die geſchloſſene Glasdoſe in den Thermoſtaten bei 25° C., läßt ſie dort 30—35 Stunden ſtehen und unterſucht nun wiederholt Proben unter dem Mikroſkop. Finden ſich nach dieſer Zeit bereits Hefen mit Sporen vor, ſo ſind wilde Hefen (S. Pastorianus ꝛc.) vorhanden, iſt dies nicht der Fall, ſo bringt man die Gypsblöckchen wieder in den Thermoſtaten zurück und prüft nach einigen Stunden wieder.

Für gewöhnlich genügt es, in einer Hefe oder einem Bier das Vorhandenſein oder Nichtvorhandenſein von wilder Hefe zu conſtatieren. Will man die Arten ſelbſt feſtſtellen, ſo müſſen Reinkulturen der verſchiedenen Hefearten hergeſtellt werden, deren Reinheit ſelbſt wieder durch Sporenentwickelung geprüft werden muß.

Unter den von Hanſen bis jetzt rein gezüchteten und beſchriebenen Hefearten ſeien folgende hier wiedergegeben[3]):

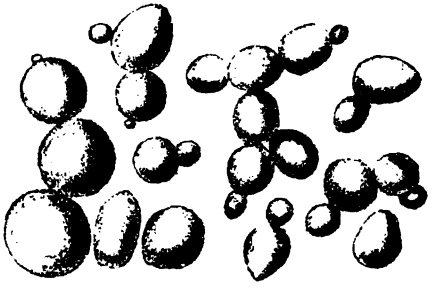


Fig. 146. Sacharomyces cerevisiae I. (Bodenſatzformen nach Hanſen).

Dieſelbe iſt eine obergährige Hefe, welche in Würze gezüchtet, in ihren Bodenſatzformen weſentlich aus großen, runden oder ovalen Zellen

[3]) Vgl. A. Jörgenſen: Die Mikroorganismen der Gährungsinduſtrie Berlin 1890.

Digitized by Google

besteht. In die Länge gestreckte Zellen treten unter diesen Verhältnissen nicht auf.

Diese Hefenart wie ebenso Sach. Pastorianus I, II, III und Sach. ellips. I und II entwickeln alle Invertin, indem sie die Saccharose zu Invertzucker umwandeln.

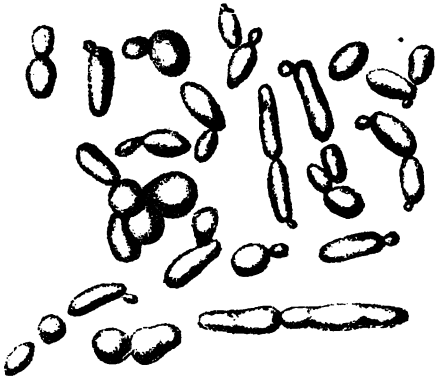


Fig. 147. Sacharomyces Pastorianus I. (Bodensatzform nach Hansen).

Diese zur Klasse der untergährigen Hefen gehörende Art entwickelt in Würze und zwar in ihren Bodensatzformen vorwiegend gestreckte, wurstförmige, auch große und kleine, ovale und runde Zellen. Dieselbe kommt in der Luft der Gährungsräume vor und verleiht dem Bier einen unangenehmen bitteren Geschmack.

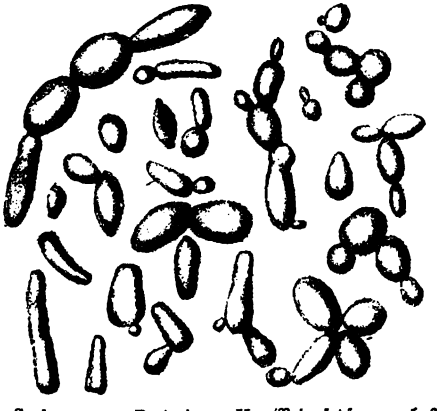


Fig. 148. Sacharomyces Pastorianus II. (Bodensatzform nach Hansen).

Sach. Pastorianus II ist schwach obergährig; in Würze gezüchtet, zeigen die Bodensatzformen vorwiegend gestreckte, wurstförmige, auch große und kleine runde Zellen. In Hefewassergelatine geben Stichkulturen dieser Art bei 15° C. nach 16 Tagen Vegetationen mit ziemlich glatten Rändern, wodurch diese Hefe sich von der nächstfolgenden unterscheidet.

Digitized by Google

Es findet ſich die vorſtehende Art auch häufig in der Luft der Brauereien, ſcheint jedoch keinen ſchädigenden Einfluß auf das Bier auszuüben.

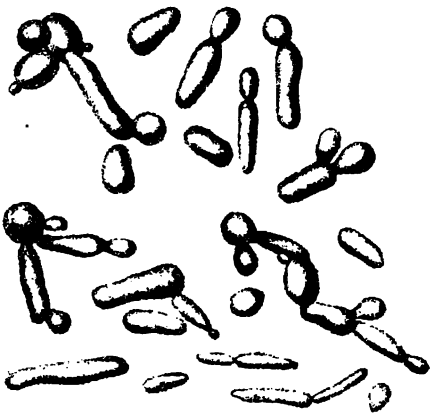


Fig. 149. Sacharomyces Pastorianus III. (Bodenſatzform nach Hanſen).

Sach. Pastorianus III iſt obergährig; entwickelt wie S. Pastor. II in Würze vorwiegend geſtreckte, wurſtförmige, auch große und kleine, ovale und runde Zellen, unterſcheidet ſich aber von jener Art in der Stichkultur, indem ſich dieſelbe in Hefewaſſergelatine bei 15° C. nach 16 Tagen zu Vegetationen mit deutlich haarigen Rändern entwickelt.

Es wird dieſer Art eine biertrübende Wirkung zugeſchrieben.

Fig. 150. Sacharomyces ellipsoideus I. (Bodenſatzform nach Hanſen).

Sach. ellipsoideus I findet ſich vorwiegend auf der Oberfläche reifer Weinbeeren.

Untergährig; in der Würze entſtehen in dem Bodenſatz vorwiegend ovale und runde Zellen, während wurſtförmige Individuen ſelten ſind.

In Würzegelatine (Bierwürze mit 5½ % Gelatine) zeigt die Stichkultur dieſer Art bei 25° C. im Gegenſatz von anderen ähnlichen Arten im Verlauf von 11—14 Tagen eine eigentümliche netzförmige Struktur, woran ſie ſchon mit unbewaffnetem Auge erkannt werden kann.

Digitized by Google

Fig. 151. Saccharomyces ellipsoideus II. (Bodensatzform nach Hansen).

Sach. ellipsoideus II ist untergährig; die Bodensatzformen der Würze bestehen wie die der vorigen Art vorwiegend aus ovalen und runden Zellen; wurstförmige Individuen sind selten.

Es gehört diese Art zu den biertrübenden Hefen.

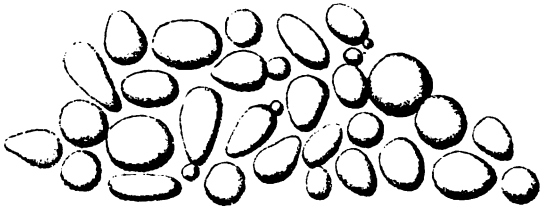


Fig. 152. Carlsberger Unterhefe Nr. I, nach Hansen's Zeichnung.

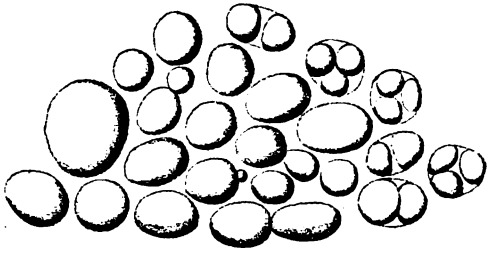


Fig. 153. Carlsberger Unterhefe Nr. II; einige Zellen mit Sporen, nach Hansen's Zeichnung.

Die in der Brauerei Alt-Carlsberg in Kopenhagen angestellten Versuche und Beobachtungen mit verschiedenen, rein gezüchteten Unterhefen haben gezeigt, in welch hohem Grade das Gährprodukt von den Arten der Hefe abhängig ist.

Es gelangen in genannter Brauerei die hier zur Abbildung gebrachten beiden Rassen Nr. I und Nr. II zur Verwendung.

Schon unter dem Mikroskop gewahrt man deutliche Unterschiede, indem die Rasse I meist aus länglichen Zellen besteht, unter denen sich nicht selten

Digitized by Google

kleine zugespitzte Individuen mit körnigem Inhalt befinden. Wird diese mit Wasser gewaschene Hefe kurze Zeit unter Eis gebracht, so bemerkt man, daß sämtliche Zellen sehr schnell einen körnigen Inhalt erhalten, und wenn man sie mehrere Tage in der angegebenen Weise aufbewahrt, so nimmt die Zahl der toten Zellen sehr schnell zu.

Die Zellen der Rasse Nr. II sind unter normalen Verhältnissen kurz oval und fast kugelig.

In der Gypskultur entwickelt die Rasse II ihre Sporen viel schneller und reichlicher als Rasse Nr. I.

Bei der Gährung unterscheiden sich die beiden Hefen insofern, als Nr. II feste hohe Kräusen und eine dicht zusammenhängende Decke bildet, ferner eine verhältnismäßig schnelle Klärung bewirkt, während Nr. I mit Entwicklung niedriger Kräusen eine langsamere Klärung zur Folge hat.

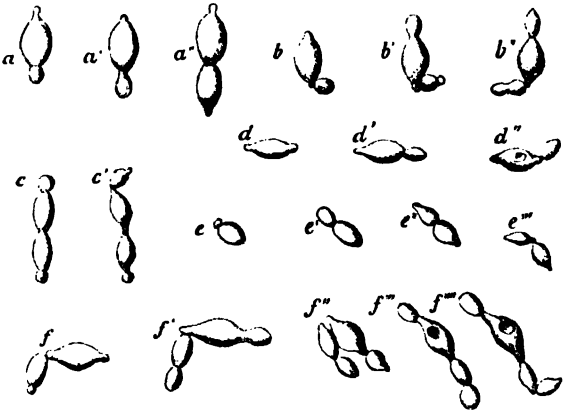


Fig. 154. Saccharomyces apiculatus nach Hansen.

a—a'' Entwicklung einer neuen Zelle durch Sproßung im Verlauf von $3^1/_2$ Stunden. b—b'' Sproßung einer Zelle nach 2 entgegengesetzten Richtungen. c Eine Zellenreihe, c' dieselbe $^3/_4$ Stunden später. d—d' Entwickelung in $1^1/_4$ Stunde, e—e''' in $2^1/_4$ Stunden, f—f''' in 3 Stunden. In e—f sieht man, daß die ovalen Zellen zuerst einen Sproß bilden und erst dann die typische Citronenform annehmen.

Sachar. apiculatus tritt in reichlicher Menge in der Weinhefe und in dem belgischen selbstgährenden Biere auf; sie findet sich stets auf reifen, süßen, saftreichen Früchten wie den Weinbeeren, Stachelbeeren 2c. Diese Hefe vermag kein Invertin auszuscheiden und Maltose nicht zu vergähren, infolge dessen sie in einem Malzauszuge nur eine sehr schwache Gährung bis zu 1% Alkohol hervorbringt.

In einem Tropfen Nährflüssigkeit, unter dem Mikroskop beobachtet, sieht man den Pilz in den eigentümlich citronenförmigen Formen, wie sie Fig. 154 darstellt.

Digitized by Google

3. Reinzucht der Hefe.

Das größere, namentlich in praktischer Beziehung bedeutungsvollste Verdienst Hansen's ist es, daß er Methoden gefunden hat, bestimmte Hefenarten absolut rein und in großen Mengen zu züchten.

Es ist bekannt, daß die Brauereien häufig mit der Hefe, dem sogenannten „Zeug", wechseln müssen, sei es, daß die eigene Hefe Verunreinigungen aufgenommen hat oder degeneriert ist. Sie beziehen die Hefe nun wieder von anderen Brauereien, geben sehr viel Geld dafür aus und sind dabei immer im Ungewissen, ob die gekaufte Hefe auch wirklich etwas wert ist oder nicht; die einzige Garantie, welche ihnen geboten ist, ist der gute Ruf der betreffenden Brauerei. Durch die Benutzung rein gezüchteter Hefe dagegen sichert sich der Brauer ein bestimmtes Resultat und einen rationellen Betrieb, er schützt sich gegen Krankheiten im Bier, welche oft große Geldverluste verursachen, er erhält Hefe, welche im Handel wegen ihrer Reinheit höher bezahlt wird als die gewöhnliche unreine, und erzielt diese Vorteile ohne besonders große Ausgaben.

In vielen großen Brauereien sind Versuche mit den von Hansen rein gezüchteten Hefen gemacht worden und sie haben damit außerordentlich günstige Resultate erzielt. Die damit erzeugten Biere zeigten überall trotz der verschieden gearteten Würzen einen bestimmten Charakter und einen bestimmten Geschmack, der allerdings nicht immer mit dem ortsüblichen zusammenfiel, welcher Umstand manche Brauereien veranlaßte, von einer definitiven Einführung abzusehen. Ebensogut aber wie die von Hansen gezüchteten Hefen lassen sich auch andere Hefenrassen reinzüchten und da sich die Charaktere einer Hefenrasse als constant erwiesen haben, so kann mittelst des Hansen'schen Verfahrens durch Versuche die für jede Brauerei für irgend welche gegebenen Verhältnisse passendste und geeignetste Hefe reingezüchtet werden. Eine kleine Portion solcher für den Betrieb einer bestimmten Brauerei geeigneter Hefe gut aufbewahrt, giebt für später das Material zur Neuzüchtung größerer Mengen, sobald eine verwendete Hefe im Verlaufe des Betriebs verunreinigt oder degeneriert ist.

Aber nicht nur für die Bierbrauerei, sondern auch für die Spiritus- und Preßhefefabrikation werden die Resultate der Hansen'schen Arbeiten von großem Einfluß sein, indem es auch in diesen Gewerben von Interesse sein muß, Hefen mit ganz bestimmten Eigenschaften rein zu züchten.

Die Methode der Darstellung größerer Mengen reiner Hefe besteht in Folgendem:

Man nimmt zunächst eine Durchschnittsprobe der Hefe, welche man kultivieren will, aus dem Gährbottich und zwar aus der Oberfläche der Würze, wenn sich eben eine schwache Schaumdecke gebildet hat, d. h. also am Anfange der Hauptgährung. Man erhält so nicht nur die gewünschte Art in schon ziemlich reinem Zustande, sondern auch junge und kräftige Zellen. Von dieser Durchschnittsprobe bringt man einen Teil in einen Kolben mit sterilisierter Würze, in welcher die Hefe bei einer Temperatur von etwa 25—30° C. alsbald eine kräftige Gährung hervorruft. Ist diese eingetreten, so gießt man die Würze ab und benutzt den Bodensatz zur eigentlichen Reinkultur.

Digitized by Google

Zu dieser gebraucht man zunächst 2 Chamberland'sche Kölbchen von ca. 30 cc Inhalt. Diese Kölbchen haben die in nebenstehender Figur 155 angegebene Form und sind oben mit einer eingeschliffenen Glaskappe versehen, deren dünnes Rohr mit sterilisierter Baumwolle verstopft ist. Sie enthalten die Nährflüssigkeit, nämlich 5%ige Würzegelatine, d. h. gehopfte Würze mit 5% Gelatine versetzt, natürlich in sterilisiertem Zustande. Bevor man diese Kölbchen impft, giebt man einen Teil des oben genannten Bodensatzes in ein solches Kölbchen mit sterilisiertem Wasser, bis dieses leicht getrübt ist, schüttelt durch, damit sich die Zellen gleichmäßig verteilen und nimmt dann mit einem Glasstäbchen Proben heraus, um sie unter dem Mikroskop durchzumustern und so die Menge der im Wasser verteilten Zellen einigermaßen schätzen zu können. Sodann macht man die Gelatine in dem Chamberland'schen Kölbchen durch Erwärmen auf ca. 30° C. flüssig (die Temperatur von 35° C. darf nicht überschritten werden) und impft dieselbe mittelst eines sterilisierten Platindrahtes, den man in die wässerige Aufschlemmung getaucht hat. Enthält die wässerige Mischung wenig Zellen, so taucht man den Platindraht tief in die Gelatine, im anderen Falle nicht sehr weit (etwa 2 mm weit) ein. Nachdem man die so geimpfte Gelatine durchgemischt hat, ohne dabei Schaum zu bilden, werden aus derselben 2 Proben mittelst sterilisierten Glasstäbchens herausgenommen, auf einen Objektträger gebracht und unter dem Mikroskop nochmals nachgesehen, daß nicht zu viel Hefezellen in einem Tropfen sind, damit bei der nachfolgenden Kultur in der feuchten Kammer die einzelnen Zellen genügend Platz haben, sich zu Kolonieen auszubilden. Sollten zu wenig Zellen im Tropfen sein, so muß man mittelst des Platindrahtes aus der wässerigen Aufschlemmung noch mehr hinzufügen, andernfalls noch Gelatine in das Kölbchen geben, um die Masse zu verdünnen. Hat man das richtige Maß getroffen, so beginnt man mit der Kultur in der feuchten Kammer. Letztere besteht aus einem Objektträger, auf welchem ein Glasring aufgekittet ist. In den dadurch gebildeten Raum bringt man etwas sterilisiertes Wasser; der Glasring dient dazu, ein Deckgläschen, auf dessen untere Seite ein Tropfen obiger geimpfter Gelatine gebracht worden ist, zu tragen, auf welche Weise das Eintrocknen der Gelatine verhindert wird. Das Deckgläschen trägt zur leichteren Bestimmung und Wiederauffindung des Ortes, an dem sich Hefezellen befinden, eine Einteilung in Quadrate mit Numerierung eingeätzt. Mehrere solcher Deckgläschen werden, mit der Gravierung nach oben gekehrt, nebeneinander gelegt, auf jedes ein kleiner Tropfen Gelatine gegeben und dann sämtliche, mit einer Glasglocke bedeckt, liegen gelassen, bis die Gelatine erstarrt ist, worauf jedes mit der Gelatineseite nach unten auf den mit Vaselin bestrichenen Ring einer feuchten Kammer aufgelegt und durch Aufdrücken vor Luftzutritt abgeschlossen wird. In einer solchen feuchten Kammer kann demnach mit Ausschluß der Gefahr einer Infektion die Entwickelung einer Hefezelle zu einer Kolonie unter dem Mikroskop fortdauernd beobachtet werden, und hat man mehrere solcher Kulturen in der feuchten Kammer angelegt, von denen jede nur einige wenige Hefezellen enthält, so erhält man eine Anzahl Reinkulturen und zwar zumeist von derjenigen Hefe, welche man durch die vorhergehenden Operationen zur Reinzucht ausgewählt hat,

Digitized by Google

einige wenige mögen anderen Hefearten angehören. Die Art der ausgesuchten oder im Wachstum verfolgten Kolonieen läßt sich übrigens durch die quadratische Einteilung auf dem Deckgläschen genau bestimmen, so daß man die Kolonie einer fixierten Hefezelle immer wieder finden kann.

Will man eine solche aus einer einzigen Zelle entstandene Kolonie zur Massenzucht verwenden, so bedarf man hierzu zunächst mehrerer sogenannter Pasteur'scher Kolben (Fig. 156). Dieselben sind von untenstehender Form, etwa halb mit gehopfter Würze gefüllt und zusammen mit dieser sterilisiert. Das seitliche Rohr a dient zum Einfüllen und Einführen des Impfmaterials und ist mit einem Kautschukschlauch und dareingestecktem Glasstopfen verschlossen. Der lange umgebogene Hals dient zur Luftzufuhr und ist an seinem Ende mit einem Asbestpfropfen verschlossen.

Fig. 155. Chamberland'scher Kolben.

Fig. 156. Pasteur'sche Kölbchen.

Wenn die Reinkultur nur einer Art der in der feuchten Kammer gezüchteten Kolonieen angelegt werden soll, so wendet man 4—5 solcher Kolben an. Diese Anzahl ist notwendig, um des Erfolges der folgenden Impfung sicher zu sein. Letztere geschieht in folgender Weise: Die betreffenden Kolonieen, welche man weiterzüchten will, markiert man zunächst dadurch, daß man mittelst eines kleinen Pinsels und etwas weißer Farbe einen Ring herumzieht. Sodann hebt man das Deckglas von seinem Glasringe ab, legt es umgekehrt auf eine schwarze Unterlage, sticht mittelst eines sterilisierten Platindrahtes von etwa $1^1/_2$ cm Länge und $^1/_2$ mm Dicke, den man mit einer Pincette gefaßt und durch die Flamme gezogen hat, in die Kolonie und wirft den Platindraht durch die seitliche Röhre a in das Pasteur'sche Gährkölbchen. Dasselbe wird darauf so weit geneigt, daß die Flüssigkeit nur eben nicht aus der Röhre a herausläuft, die Flüssigkeit einige Male mit der Flamme umspült und dann der Kautschukschlauch wieder darüber gezogen. Statt der Pasteur'schen Gährkölbchen kann man sich ebensogut Erlenmeyer'scher Kölbchen bedienen, welche man mit einem Wattepfropf und einigen Lagen Filtrierpapier verschließt; natürlich muß auch dieser Verschluß sterilisiert sein.

Nach etwa 2 Tagen ist die Gährung in den Kölbchen in vollem Gange und hat sich schon eine ziemlich große Menge Hefe gebildet, die sich nach

Digitized by Google

Zu dieser gebraucht man zunächst 2 Chamberland'sche Kölbchen von ca. 30 cc Inhalt. Diese Kölbchen haben die in nebenstehender Figur 155 angegebene Form und sind oben mit einer eingeschliffenen Glaskappe versehen, deren dünnes Rohr mit sterilisierter Baumwolle verstopft ist. Sie enthalten die Nährflüssigkeit, nämlich 5%ige Würzegelatine, d. h. gehopfte Würze mit 5% Gelatine versetzt, natürlich in sterilisiertem Zustande. Bevor man diese Kölbchen impft, giebt man einen Teil des oben genannten Bodensatzes in ein solches Kölbchen mit sterilisiertem Wasser, bis dieses leicht getrübt ist, schüttelt durch, damit sich die Zellen gleichmäßig verteilen und nimmt dann mit einem Glasstäbchen Proben heraus, um sie unter dem Mikroskop durchzumustern und so die Menge der im Wasser verteilten Zellen einigermaßen schätzen zu können. Sodann macht man die Gelatine in dem Chamberland'schen Kölbchen durch Erwärmen auf ca. 30° C. flüssig (die Temperatur von 35° C. darf nicht überschritten werden) und impft dieselbe mittelst eines sterilisierten Platindrahtes, den man in die wässerige Aufschlemmung getaucht hat. Enthält die wässerige Mischung wenig Zellen, so taucht man den Platindraht tief in die Gelatine, im anderen Falle nicht sehr weit (etwa 2 mm weit) ein. Nachdem man die so geimpfte Gelatine durchgemischt hat, ohne dabei Schaum zu bilden, werden aus derselben 2 Proben mittelst sterilisierten Glasstäbchens herausgenommen, auf einen Objektträger gebracht und unter dem Mikroskop nochmals nachgesehen, daß nicht zu viel Hefezellen in einem Tropfen sind, damit bei der nachfolgenden Kultur in der feuchten Kammer die einzelnen Zellen genügend Platz haben, sich zu Kolonieen auszubilden. Sollten zu wenig Zellen im Tropfen sein, so muß man mittelst des Platindrahtes aus der wässerigen Aufschlemmung noch mehr hinzufügen, andernfalls noch Gelatine in das Kölbchen geben, um die Masse zu verdünnen. Hat man das richtige Maß getroffen, so beginnt man mit der Kultur in der feuchten Kammer. Letztere besteht aus einem Objektträger, auf welchem ein Glasring aufgekittet ist. In den dadurch gebildeten Raum bringt man etwas sterilisiertes Wasser; der Glasring dient dazu, ein Deckgläschen, auf dessen untere Seite ein Tropfen obiger geimpfter Gelatine gebracht worden ist, zu tragen, auf welche Weise das Eintrocknen der Gelatine verhindert wird. Das Deckgläschen trägt zur leichteren Bestimmung und Wiederauffindung des Ortes, an dem sich Hefezellen befinden, eine Einteilung in Quadrate mit Numerierung eingeätzt. Mehrere solcher Deckgläschen werden, mit der Gravierung nach oben gekehrt, nebeneinander gelegt, auf jedes ein kleiner Tropfen Gelatine gegeben und dann sämtliche, mit einer Glasglocke bedeckt, liegen gelassen, bis die Gelatine erstarrt ist, worauf jedes mit der Gelatineseite nach unten auf den mit Vaselin bestrichenen Ring einer feuchten Kammer aufgelegt und durch Aufdrücken vor Luftzutritt abgeschlossen wird. In einer solchen feuchten Kammer kann demnach mit Ausschluß der Gefahr einer Infektion die Entwickelung einer Hefezelle zu einer Kolonie unter dem Mikroskop fortdauernd beobachtet werden, und hat man mehrere solcher Kulturen in der feuchten Kammer angelegt, von denen jede nur einige wenige Hefezellen enthält, so erhält man eine Anzahl Reinkulturen und zwar zumeist von derjenigen Hefe, welche man durch die vorhergehenden Operationen zur Reinzucht ausgewählt hat,

Digitized by Google

einige wenige mögen anderen Hefearten angehören. Die Art der ausgesuchten oder im Wachstum verfolgten Kolonieen läßt sich übrigens durch die quadratische Einteilung auf dem Deckgläschen genau bestimmen, so daß man die Kolonie einer fixierten Hefezelle immer wieder finden kann.

Will man eine solche aus einer einzigen Zelle entstandene Kolonie zur Massenzucht verwenden, so bedarf man hierzu zunächst mehrerer sogenannter Pasteur'scher Kolben (Fig. 156). Dieselben sind von untenstehender Form, etwa halb mit gehopfter Würze gefüllt und zusammen mit dieser sterilisiert. Das seitliche Rohr a dient zum Einfüllen und Einführen des Impfmaterials und ist mit einem Kautschukschlauch und dareingestecktem Glasstopfen verschlossen. Der lange umgebogene Hals dient zur Luftzufuhr und ist an seinem Ende mit einem Asbestpfropfen verschlossen.

Fig. 155. Chamberland'scher Kolben.

Fig. 156. Pasteur'sche Kölbchen.

Wenn die Reinkultur nur einer Art der in der feuchten Kammer gezüchteten Kolonieen angelegt werden soll, so wendet man 4—5 solcher Kolben an. Diese Anzahl ist notwendig, um des Erfolges der folgenden Impfung sicher zu sein. Letztere geschieht in folgender Weise: Die betreffenden Kolonieen, welche man weiterzüchten will, markiert man zunächst dadurch, daß man mittelst eines kleinen Pinsels und etwas weißer Farbe einen Ring herumzieht. Sodann hebt man das Deckglas von seinem Glasringe ab, legt es umgekehrt auf eine schwarze Unterlage, sticht mittelst eines sterilisierten Platindrahtes von etwa $1^1/_2$ cm Länge und $^1/_2$ mm Dicke, den man mit einer Pincette gefaßt und durch die Flamme gezogen hat, in die Kolonie und wirft den Platindraht durch die seitliche Röhre a in das Pasteur'sche Gährkölbchen. Dasselbe wird darauf so weit geneigt, daß die Flüssigkeit nur eben nicht aus der Röhre a herausläuft, die Flüssigkeit einige Male mit der Flamme umspült und dann der Kautschukschlauch wieder darüber gezogen. Statt der Pasteur'schen Gährkölbchen kann man sich ebensogut Erlenmeyer'scher Kölbchen bedienen, welche man mit einem Wattepfropf und einigen Lagen Filtrierpapier verschließt; natürlich muß auch dieser Verschluß sterilisiert sein.

Nach etwa 2 Tagen ist die Gährung in den Kölbchen in vollem Gange und hat sich schon eine ziemlich große Menge Hefe gebildet, die sich nach

Digitized by Google

Zu dieser gebraucht man zunächst 2 Chamberland'sche Kölbchen von ca. 30 cc Inhalt. Diese Kölbchen haben die in nebenstehender Figur 155 angegebene Form und sind oben mit einer eingeschliffenen Glaskappe versehen, deren dünnes Rohr mit sterilisierter Baumwolle verstopft ist. Sie enthalten die Nährflüssigkeit, nämlich 5%ige Würzegelatine, d. h. gehopfte Würze mit 5% Gelatine versetzt, natürlich in sterilisiertem Zustande. Bevor man diese Kölbchen impft, giebt man einen Teil des oben genannten Bodensatzes in ein solches Kölbchen mit sterilisiertem Wasser, bis dieses leicht getrübt ist, schüttelt durch, damit sich die Zellen gleichmäßig verteilen und nimmt dann mit einem Glasstäbchen Proben heraus, um sie unter dem Mikroskop durchzumustern und so die Menge der im Wasser verteilten Zellen einigermaßen schätzen zu können. Sodann macht man die Gelatine in dem Chamberland'schen Kölbchen durch Erwärmen auf ca. 30° C. flüssig (die Temperatur von 35° C. darf nicht überschritten werden) und impft dieselbe mittelst eines sterilisierten Platindrahtes, den man in die wässerige Aufschlemmung getaucht hat. Enthält die wässerige Mischung wenig Zellen, so taucht man den Platindraht tief in die Gelatine, im anderen Falle nicht sehr weit (etwa 2 mm weit) ein. Nachdem man die so geimpfte Gelatine durchgemischt hat, ohne dabei Schaum zu bilden, werden aus derselben 2 Proben mittelst sterilisierten Glasstäbchens herausgenommen, auf einen Objektträger gebracht und unter dem Mikroskop nochmals nachgesehen, daß nicht zu viel Hefezellen in einem Tropfen sind, damit bei der nachfolgenden Kultur in der feuchten Kammer die einzelnen Zellen genügend Platz haben, sich zu Kolonieen auszubilden. Sollten zu wenig Zellen im Tropfen sein, so muß man mittelst des Platindrahtes aus der wässerigen Aufschlemmung noch mehr hinzufügen, andernfalls noch Gelatine in das Kölbchen geben, um die Masse zu verdünnen. Hat man das richtige Maß getroffen, so beginnt man mit der Kultur in der feuchten Kammer. Letztere besteht aus einem Objektträger, auf welchem ein Glasring aufgekittet ist. In den dadurch gebildeten Raum bringt man etwas sterilisiertes Wasser; der Glasring dient dazu, ein Deckgläschen, auf dessen untere Seite ein Tropfen obiger geimpfter Gelatine gebracht worden ist, zu tragen, auf welche Weise das Eintrocknen der Gelatine verhindert wird. Das Deckgläschen trägt zur leichteren Bestimmung und Wiederauffindung des Ortes, an dem sich Hefezellen befinden, eine Einteilung in Quadrate mit Numerierung eingeätzt. Mehrere solcher Deckgläschen werden, mit der Gravierung nach oben gekehrt, nebeneinander gelegt, auf jedes ein kleiner Tropfen Gelatine gegeben und dann sämtliche, mit einer Glasglocke bedeckt, liegen gelassen, bis die Gelatine erstarrt ist, worauf jedes mit der Gelatineseite nach unten auf den mit Vaselin bestrichenen Ring einer feuchten Kammer aufgelegt und durch Aufdrücken vor Luftzutritt abgeschlossen wird. In einer solchen feuchten Kammer kann demnach mit Ausschluß der Gefahr einer Infektion die Entwickelung einer Hefezelle zu einer Kolonie unter dem Mikroskop fortdauernd beobachtet werden, und hat man mehrere solcher Kulturen in der feuchten Kammer angelegt, von denen jede nur einige wenige Hefezellen enthält, so erhält man eine Anzahl Reinkulturen und zwar zumeist von derjenigen Hefe, welche man durch die vorhergehenden Operationen zur Reinzucht ausgewählt hat,

Digitized by Google

einige wenige mögen anderen Hefearten angehören. Die Art der ausgesuchten oder im Wachstum verfolgten Kolonieen läßt sich übrigens durch die quadratische Einteilung auf dem Deckgläschen genau bestimmen, so daß man die Kolonie einer fixierten Hefezelle immer wieder finden kann.

Will man eine solche aus einer einzigen Zelle entstandene Kolonie zur Massenzucht verwenden, so bedarf man hierzu zunächst mehrerer sogenannter Pasteur'scher Kolben (Fig. 156). Dieselben sind von untenstehender Form, etwa halb mit gehopfter Würze gefüllt und zusammen mit dieser sterilisiert. Das seitliche Rohr a dient zum Einfüllen und Einführen des Impfmaterials und ist mit einem Kautschukschlauch und dareingestecktem Glasstopfen verschlossen. Der lange umgebogene Hals dient zur Luftzufuhr und ist an seinem Ende mit einem Asbestpfropfen verschlossen.

Fig. 155. Chamberland'scher Kolben.

Fig. 156. Pasteur'sche Kölbchen.

Wenn die Reinkultur nur einer Art der in der feuchten Kammer gezüchteten Kolonieen angelegt werden soll, so wendet man 4—5 solcher Kolben an. Diese Anzahl ist notwendig, um des Erfolges der folgenden Impfung sicher zu sein. Letztere geschieht in folgender Weise: Die betreffenden Kolonieen, welche man weiterzüchten will, markiert man zunächst dadurch, daß man mittelst eines kleinen Pinsels und etwas weißer Farbe einen Ring herumzieht. Sodann hebt man das Deckglas von seinem Glasringe ab, legt es umgekehrt auf eine schwarze Unterlage, sticht mittelst eines sterilisierten Platindrahtes von etwa $1^1/_2$ cm Länge und $^1/_2$ mm Dicke, den man mit einer Pincette gefaßt und durch die Flamme gezogen hat, in die Kolonie und wirft den Platindraht durch die seitliche Röhre a in das Pasteur'sche Gährkölbchen. Dasselbe wird darauf so weit geneigt, daß die Flüssigkeit nur eben nicht aus der Röhre a herausläuft, die Flüssigkeit einige Male mit der Flamme umspült und dann der Kautschukschlauch wieder darüber gezogen. Statt der Pasteur'schen Gährkölbchen kann man sich ebensogut Erlenmeyer'scher Kölbchen bedienen, welche man mit einem Wattepfropf und einigen Lagen Filtrierpapier verschließt; natürlich muß auch dieser Verschluß sterilisiert sein.

Nach etwa 2 Tagen ist die Gährung in den Kölbchen in vollem Gange und hat sich schon eine ziemlich große Menge Hefe gebildet, die sich nach

Digitized by Google

kaum einer Woche in reichlicher Menge am Boden ansetzt, worauf sie durch Umschwenken vom Boden gelöst und die ganze Menge in den im Gährkeller befindlichen, großen, etwa $1^1/_2$ hl fassenden Reinzuchtapparat gegeben wird.

Letzterer Apparat Fig. 157 besteht aus 3 Hauptteilen und den sie verbindenden Leitungsröhren: 1. der Abteilung für das Lüften, also aus der Luftpumpe A und dem Luftbehälter B, 2. dem Gährcylinder C und 3. dem Würzecylinder D. Die Pumpe A wird mit Maschinenkraft getrieben und nimmt die Luft durch ein Vorfilter auf. Der Luftbehälter B ist mit einem Manometer und einem Sicherheitsventil versehen und wird mit Luft bis zu einer Spannung von 1—4 Atmosphären versehen. B ist

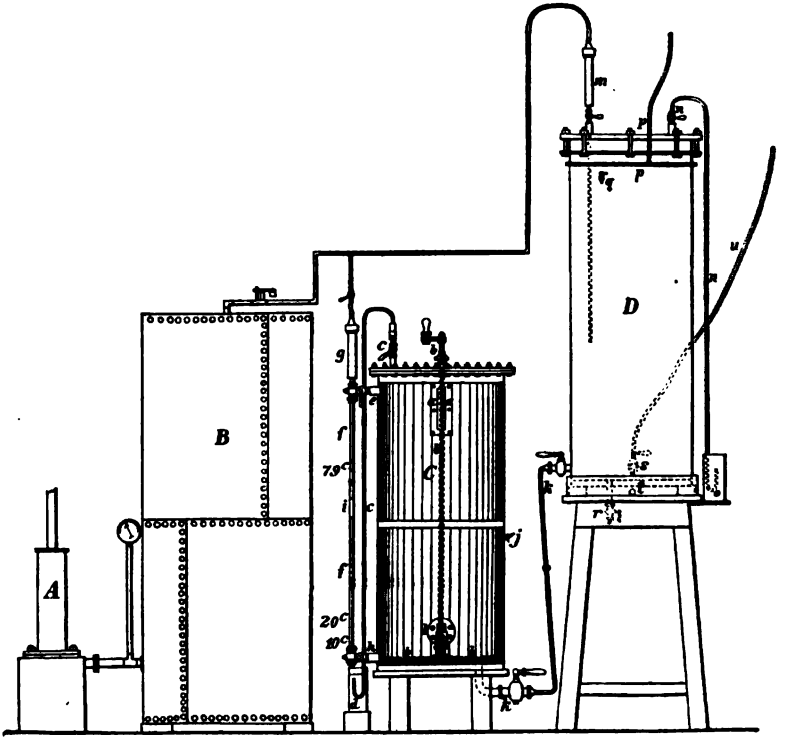


Fig. 157. Apparat zur kontinuirlichen Massenzucht von Hefe.

mit C und D durch Leitungsrohre verbunden, wobei die zugeführte Luft durch die Filter g und m — Metallkapseln, die eine festgepackte Säule Baumwolle einschließen — filtriert und sterilisiert wird. Das Filter g trägt nach unten als Verlängerung das Glasrohr f, welches mittelst der Hähne e und h mit dem Gährcylinder C in Verbindung steht. Der Deckel von C ist von Hahn und Rohr c durchbrochen, welches letztere nach unten geführt ist und in einem Gefäß d mit Wasser endigt, außerdem enthält C noch ein Rührwerk b. Die Verbindung zwischen C und D ist durch die Hähne und Röhre k hergestellt. Das Filter m trägt eine Röhre, welche bis etwa in die Mitte des Cylinders D reicht, nach unten geschlossen ist und seitliche Öffnungen hat. Das Rohr n entspricht dem Rohr c bei C. Die Röhre u und der

Digitized by Google

Hahn s dienen zur Zuleitung der Würze, der Hahn q als Überlauf, der Hahn r als Ablauf. Der Kranz p besteht aus Röhren, aus welchen man kaltes Wasser über die Wandung des Cylinders D rieseln lassen kann. Das Übrige ist aus der Zeichnung ersichtlich. Die nähere Beschreibung siehe in „Untersuchungen aus der Praxis der Gährungsindustrie. Von Dr. E. Chr. Hansen oder Jörgensen: die Organismen der Gährungsindustrie."

Der Apparat muß dicht schließen und vor dem Gebrauch sterilisiert werden. Letzteres geschieht dadurch, daß man die Dampfleitung mit den Hähnen k des Gährungs- und des Würzecylinders verbindet und so eine halbe Stunde lang Dampf hindurch leitet, der nicht nur aus den Röhren c und n, sondern auch durch die verschiedenen Ventile der beiden Cylinder zur Ausströmung gelangen soll. Die Filter g und m werden inzwischen in einem Trockenschrank bei etwa 150° C. sterilisiert, dann, kurz bevor man die Sterilisierung der Cylinder mittelst Dampf beendigt hat, auf ihre Röhren geschraubt, die Dampfleitung abgestellt und die Hähne geschlossen. Die Hähne mit den Filtern dagegen werden geöffnet, sodaß die Luft, welche bei der Abkühlung der Cylinder aus dem, auf 1—2 Atmosphären gehaltenen Luftbehälter B nachströmt, nun durch die sterilisierten Filter streichen muß. Bei D wird nach der Sterilisierung zugleich auch der Hahn s geöffnet und die Zuleitung der eben gekochten Würze bewerkstelligt. Ist der Cylinder D gefüllt, so fließt der Überschuß aus dem Hahn q und die Zuleitung kann geschlossen werden. Nachdem die Würze zuerst langsam, schließlich mit Zuhilfenahme des Kaltwasser-Berieselungsapparates auf ca. 11° C. abgekühlt ist, wird sie durch k in den Gährungscylinder C übergeführt und zwar zunächst nur bis wenig unter das seitlich angebrachte Rohr j, durch welches von einem der oben beschriebenen Glaskolben aus die Zuführung der rein gezüchteten Hefe geschieht. Nun wird der Cylinder C vollständig mit Würze gefüllt und die Hefe mittelst des Rührapparates gut verteilt. Nach etwa 10 Tagen schon kann die neu gebildete Hefe herausgenommen werden. Man läßt durch den Hahn l das überstehende Bier ablaufen, giebt von D durch k etwas Würze nach, rührt um und läßt nun die verdünnte Hefe durch l in eine reine Wanne bis zur Marke 10c ablaufen, darauf läßt man nochmals Würze zufließen, rührt wieder um und erhält so nochmals eine größere Menge verdünnter Hefe. Der bis zur Marke 10c zurückbehaltene Rest dient zu einer neuen Zucht.

Das Rohr j am Gährungscylinder kann, da es mit Gummischlauch und Glasrohr sowie mit einer Klemme versehen ist, auch dazu dienen, um die Kultur in dem Cylinder auf seine Reinheit zu prüfen.

4. Prüfung der Hefe auf Gährkraft.

Um in Gährungsgewerben, namentlich in Bäckereien, einen Anhaltspunkt für den Gebrauchswert einer Hefe zu gewinnen, bestimmt man deren Gähr- oder Triebkraft, d. h. ihre Kraft, die aus der Stärke gebildeten Zuckerarten zu zersetzen. Als Maßstab benutzt man die Menge Kohlensäure, welche aus einer bestimmten Menge Zucker gebildet wird.

Es sind hierfür zwei Methoden ausgearbeitet: die eine von Meißl, nach welcher die Kohlensäure gewogen, die andere von Hayduck, nach welcher die Kohlensäure volumetrisch bestimmt wird. Erstere Methode verdient nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen den Vorzug.

a) Methode von Meißl. 400 g Rohrzuckerraffinade, 25 g phosphorsaures Ammon und 25 g phosphorsaures Kalium werden fein zerrieben und innig gemengt. Von diesem Gemenge giebt man 4,5 g in ein Erlenmeyerkölbchen A Fig. 158 von 70—80 cc Inhalt, welches in einem doppelt

Digitized by Google

durchbohrten Kautſchukpfropfen ein bis auf den Boden reichendes, am oberen Ende mit Kautſchukſtöpſel b verſchloſſenes Röhrchen a und ein kleines Chlorcalciumrohr c oder ein ſogenanntes Gährventil mit etwas Schwefelſäure trägt. Das im Kölbchen befindliche Zuckergemiſch wird ſodann mit 50 cc eines eigens hergeſtellten gipshaltigen Waſſers gelöſt. Letzteres ſtellt man her, indem man 30 Teile einer geſättigten Gipslöſung mit 70 Teilen deſtillierten luftgeſättigten Waſſers verdünnt. Die Sättigung mit Luft geſchieht zu dem Zweck, Fehlerquellen zu vermeiden, welche dadurch entſtehen könnten, daß das angewendete deſtillierte Waſſer bald mehr bald weniger Luft enthält. Man führt ſie aus, indem man das Waſſer in halbvollen Flaſchen ſchüttelt oder Luft durchleitet. In die ſo hergeſtellte Löſung bringt man genau 1 g Hefe und verteilt dieſelbe durch Schwenken

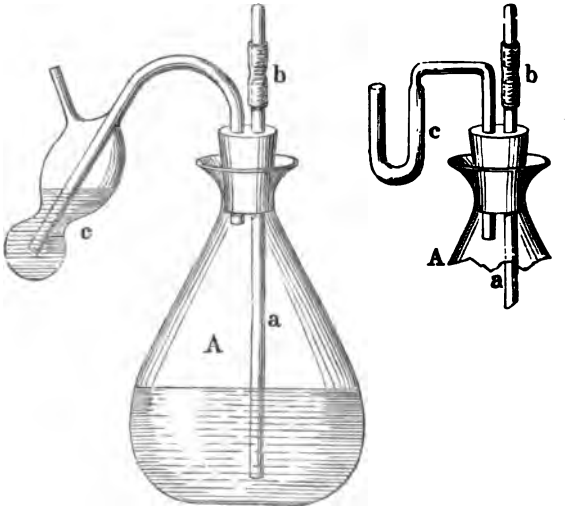


Fig. 158. Gährkolben.

und Zerdrücken mittelſt Glasſtabes ſoweit, daß keine Klümpchen mehr erkennbar ſind, ſondern eine gleichmäßige Aufſchlemmung hergeſtellt iſt. Darauf wird das Kölbchen ſamt Inhalt und dem Kautſchukſtöpſel b gewogen, in Waſſer oder einen Thermoſtaten von 30° C. geſtellt und 6 Stunden auf dieſer Temperatur erhalten. Nach Ablauf dieſer Zeit nimmt man das Kölbchen heraus, kühlt es raſch ab, nimmt den Kautſchukſtöpſel b weg, ſaugt Luft durch, um die Kohlenſäure völlig auszutreiben, und wägt das Kölbchen ſamt Zubehör abermals. Der Gewichtsverluſt giebt die Menge Kohlenſäure an, welche durch Vergährung des Zuckers entſtanden iſt und ausgetrieben wurde.

Um die Triebkraft einer Hefe mit der einer anderen vergleichen zu können, nimmt Meißl eine Normalhefe an, unter der er Hefe verſteht, welche unter den gleichen Bedingungen wie oben, 1,75 g Kohlenſäure entwickelt. Die Triebkraft dieſer Hefe gleich 100 geſetzt, findet man durch

Digitized by Google

die Proportion 1,75 : n = 100 : x die Triebkraft der Hefe, welche n g Kohlensäure entwickelt, in Procenten der Triebkraft einer Normalhefe.

Gute Preßhefe giebt 75—85 % Gährkraft.

b) Methode von Hayduck. Zu dieser Methode verwendet man einen Apparat Fig. 159, der dem Dumas'schen Apparat zur Stickstoffbestimmung bzw. dem Scheibler'schen Kohlensäure-Bestimmungsapparat ähnlich ist und im wesentlichen aus einem in cc eingeteilten Meßrohr von 500 cc Inhalt besteht.

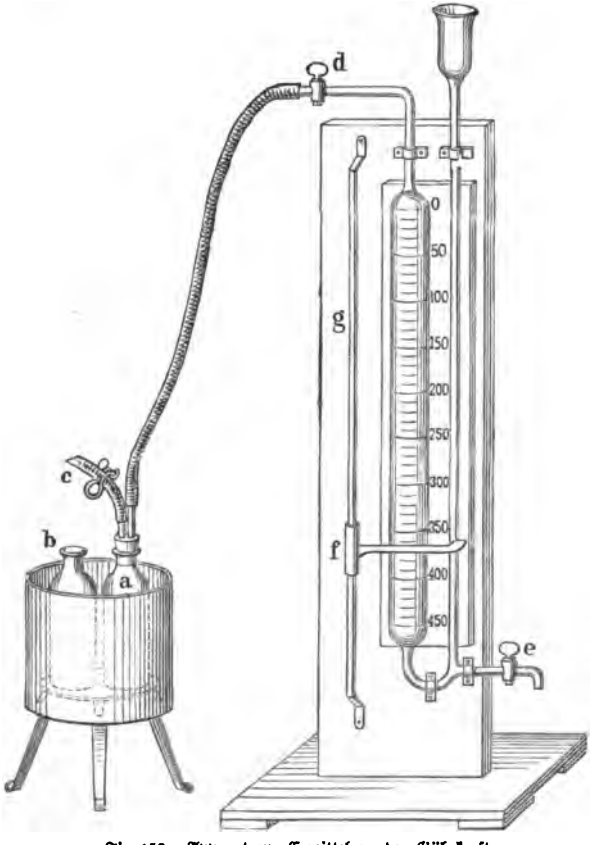


Fig. 159. Apparat zur Ermittelung der Gährkraft.

Vorerst werden 40 g Rohrzucker in 400 cc Wasser gelöst, sodann 10 g der zu untersuchenden Hefe abgewogen, in eine Schale gegeben und mittelst eines Pistills mit einer kleinen Menge der obigen Zuckerlösung zerrieben, bis keine Klümpchen mehr wahrnehmbar sind. Diese Aufschlemmung giebt man in eine Flasche von 1 l Inhalt, spült die Schale noch ein paar mal mit der Zuckerlösung nach und gießt zuletzt die ganze Zuckerlösung in die Flasche. Der Inhalt wird umgeschüttelt und die Flasche offen in ein Wasserbad von 30° C. gestellt, wo sie 1 Stunde

Digitized by Google

lang stehen bleibt. Erst nach Verlauf dieser Zeit verbindet man die Gährflasche mittelst Gummischlauches mit dem inzwischen mit Wasser bis zum Null-Teilstrich gefüllten Meßapparat. Zur Verhinderung der Absorption der Kohlensäure durch Wasser giebt man in den Meßschenkel des Apparates etwas Petroleum, welches sodann bei der Füllung mit Wasser in niedriger Schicht auf diesem schwimmt. Genau nach einer halben Stunde wird der Hahn der Meßröhre geschlossen, das Wasser in der engen Röhre durch den Hahn e (Figur 159) soweit abgelassen, daß es mit der Höhe des Wassers bzw. der Petroleumschicht gleichsteht und nun die Anzahl cc, welche die entwickelte Kohlensäure ausfüllt, abgelesen. Diese Zahl kann dann entweder direkt als Ausdruck der Gährkraft der Hefe angegeben werden oder man berechnet das Gewicht des durch 100 g Hefe zersetzten Zuckers, indem man die gefundene Zahl cc Kohlensäure mit dem Faktor 0,03841 multipliziert. (342 g Rohrzucker liefern bei vollständiger Vergährung 176 g Kohlensäure, und da 1 cc Kohlensäure 0,001977 g wiegt, so ist das Gewicht des Rohrzuckers, welches nötig ist, um 1 cc Kohlensäure zu liefern $\frac{342}{176}$. 0,001977 = 0,003841 g.)

VII. Bier.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Dieselbe geschieht entweder mittelst einer genauen Westphal'schen Wage oder mittelst des Pyknometers bei 15° C. (vergl. S. 358) und hat nur den Zweck, die in Volumprocenten gefundenen Werte auf Gewichtsprocente umrechnen zu können.

Das Bier muß zu dieser wie zu allen folgenden Bestimmungen durch Schütteln in einem größeren halbgefüllten Cylinder und annähernd bei 15° C., d. h. der Temperatur, bei welcher die Bestimmung des spez. Gewichts ausgeführt werden soll, von Kohlensäure befreit werden.

2. Bestimmung des Alkohols und des Extraktes.

75 cc des entkohlensäuerten Bieres werden genau gewogen, mit noch 10—15 cc Wasser versetzt und unter Vorlage eines Pyknometers von ca. 50 cc Inhalt destilliert, bis die Flüssigkeit im Pyknometer die Skala oder die Marke erreicht hat. Der Rückstand des Destillates, der Extrakt, wird auf das ursprüngliche Gewicht genau aufgefüllt, durchgemischt und davon das spez. Gewicht bestimmt. Aus der Extrakttabelle von Schultze-Ostermann Nr. XIII a (vergl. S. 524) wird hierzu die Extraktmenge in Gewichtsprocenten gefunden.

Das Destillat im Pyknometer wird genau bei 15° C. auf die Marke eingestellt oder der Stand der Flüssigkeit auf der Skala abgelesen und dann gewogen, wodurch man das spez. Gewicht des Destillates erhält. Die diesem entsprechende Alkoholmenge findet man nach der Baumhauer'

Digitized by Google

schen Tabelle (Nr. XVI am Schluß); die gefundene Zahl mit dem Gewichte des Destillates multipliziert und durch das Gewicht des destillierten Bieres dividiert, ergiebt die Gewichtsprocente Alkohol

$$A = \frac{D \cdot d}{g} = \frac{\text{Gew. d. alkoh. Destillates} \times \text{Alkohol}\,\% \text{ der Tabelle}}{\text{Gew. d. destill. Bieres.}}$$

Extraktgehalt der Stammwürze und Vergährungsgrad.

Aus Extrakt- und Alkoholgehalt des Bieres läßt sich der Extraktgehalt der ursprünglichen Würze, der sog. Stammwürze, sowie der Vergährungsgrad des Bieres berechnen. Man findet ersteren schon annähernd durch Verdoppelung des Alkohol- und Addierung des Extraktgehaltes, genauer jedoch durch die Formel:

$$\text{Extraktgehalt der Stammwürze} = e = \frac{100\ (E + 2{,}0665\ A)}{100 + 1{,}0665\ A},$$

den Vergährungsgrad durch die Formel:

$$100 \left(1 - \frac{E}{e}\right),$$

worin E den Extrakt-, A den Alkoholgehalt des Bieres, und e den Extraktgehalt der Stammwürze bedeutet.

Der Extraktgehalt beträgt bei Schenkbier wie bei Lagerbier 2—5%, bei Bockbier, Salvator ꝛc. 4—8%. Das Verhältnis zwischen Alkohol und Extraktrest (Extrakt nach Abzug des Aschengehaltes) beträgt gewöhnlich 1 : 1,3—2, doch läßt sich aus einer, wenn nicht sehr auffallenden Verschiebung dieses Verhältnisses nicht mit Sicherheit auf einen Zusatz von Alkohol oder Stärkezucker schließen. — Junge und aus irgend einem Grunde schlecht vergohrene Biere zeigen einen geringen Vergährungsgrad. Um solche Biere möglichst vom Genuß auszuschließen, muß auf einer niedersten Grenze von 48° d. h. 48% des Extraktes der Würze bestanden werden. Biere mit einem niedrigeren, auch solche mit einem sehr hohen Vergährungsgrad sind wenig haltbar.

3. Bestimmung des Zuckers (Maltose).

Das entkohlensäuerte Bier wird auf seine ca. 4fache Menge verdünnt, davon 25 cc mit 50 cc Fehling'scher Lösung kalt gemischt, zum Kochen erwärmt und dann noch 4 Minuten im Kochen erhalten. Man verfährt weiter nach S. 229, liest die dem Kupfer entsprechende Menge Maltose aus Tabelle V am Schluß ab und rechnet die pro 100 cc Bier erhaltene Menge Maltose durch Division mit dem spez. Gewicht des Bieres auf Gewichtsprocente um.

4. Bestimmung des Dextrins.

50 cc Bier werden mit 15 cc Salzsäure von 1,125 spez. Gewicht versetzt, das Ganze auf 200 cc gefüllt und unter Aufsetzen eines langen, weiten Glasrohres als Kühler 2 Stunden lang im siedenden Wasserbad invertiert. Darauf wird die Lösung mit Natronlauge neutralisiert, auf 250 cc, bei extraktreichen Bieren auf 300 cc aufgefüllt und die gebildete Dextrose in 25 cc mit Fehling'scher Lösung, wie oben S. 229 angegeben, bestimmt. Die gefundene Menge Dextrose mit 20 bzw. 24 multipliziert

Digitized by Google

und mit dem spez. Gewicht des Bieres dividiert, ergiebt die in 100 g Bier durch Inversion gebildete Menge Dextrose. Diese ist aber nicht durch die Dextrine des Bieres allein, sondern auch durch die noch vorhandene Maltose entstanden, weshalb man zur Berechnung der ersteren die, durch die gefundene Menge Maltose entstandene Menge Dextrose (Maltose $\times$ $^{20}/_{19}$) von der Gesamtdextrose in Abzug bringen muß. Der Rest mit $^{9}/_{10}$ multipliziert, ergiebt dann die im Bier enthaltene Menge Dextrin in Gewichtsprocenten (vergl. S. 524 Nr. 3).

In den meisten Fällen genügt es, das Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker (Z : NZ) der ursprünglichen Würze, der Stammwürze, festzustellen, um sich ein Bild von der Zusammensetzung des Extraktes und der Güte des verwendeten Malzes zu machen. Zu diesem Zwecke werden die gefundenen Gewichtsprocente Maltose von den Gewichtsprocenten des Extraktes im Bier abgezogen, wodurch man die Menge des NZ in der ursprünglichen Würze (Stammwürze) erhält. Diese vom Extraktgehalt der Stammwürze abgezogen, ergiebt die ursprünglich vorhandene Menge Z (Maltose), und nun stellt man das Verhältnis Z : NZ = 1 : x fest. Dieses soll bei richtig abgedarrten Malzen zwischen 1 : 0,46 und 1 : 0,54 betragen.

5. Bestimmung des Stickstoffs.

20 cc Bier werden in einem Kolben von Kaliglas auf dem Wasserbade eingedunstet, dann 20 cc der für die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode vorgeschriebenen Schwefelsäure, sowie 1 Tropfen Quecksilber zugesetzt und nun wie oben S. 150 angegeben, behandelt.

Der N-Gehalt des Extraktes der Biere beträgt gewöhnlich über 1%, selten unter 1% (in Procenten des Extrakts); beträgt er dagegen unter 0,65%, so dürfte auf Vorhandensein von Malzsurrogaten zu schließen sein; denn ein solch' geringer N-Gehalt des Extraktes wäre bei Einhaltung des gewöhnlichen Brauverfahrens etwas Abnormes.

6. Bestimmung der Säure.

Gesamtsäure. 50 cc Bier werden in einem Becherglase oder besser einer Porzellanschale unter stetem Umrühren schwach (auf etwa 60° C.) erwärmt, um so die Kohlensäure auszutreiben. Sodann wird mit $^{1}/_{10}$ Normalalkalilauge titriert, bis die Reaktion neutral ist, was man durch Tüpfelprobe auf blauem und rotem Lackmuspapier findet. Die verdoppelte Menge der gefundenen Anzahl cc mit dem Faktor 0,009 multipliziert, ergiebt die Procente Milchsäure, oder man giebt die Säuremenge nur in cc Normallauge an.

Essigsäure. Dieselbe wird am besten nach der Methode von Landmann bei Zugabe von etwas Tannin unter Einleiten von Wasserdämpfen abdestilliert und im Destillat entweder nur qualitativ nachgewiesen oder durch Titration mit $^{1}/_{10}$ Normallauge bestimmt, wobei 1 cc $^{1}/_{10}$ Lauge = 0,006 g Essigsäure entspricht. Der qualitative Nachweis geschieht durch Einengen des Destillates mit etwas Natronlauge, Versetzen mit gleichen Teilen conc. Schwefelsäure und Alkohol, worauf sich der charakteristische Geruch nach Essigsäure-Äthylester einstellt.

Der Gesamtsäuregehalt eines Bieres soll im allgemeinen 30 cc $^{1}/_{10}$ Normallauge pro 100 g Bier nicht überschreiten, enthält das Bier jedoch nur Milchsäure und keine

Digitized by Google

Essigsäure, so kann auch noch mehr Säure gestattet werden. Gutes Bier wird kaum 0,01% Essigsäure enthalten. Biere, deren Acidität unter 12 cc $^1/_{10}$ Normallauge pro 100 g liegt, sind der Neutralisation verdächtig. (Siehe Bestimmung der Asche.)

7. Bestimmung des Glycerins.

50 cc Bier werden mit ca. 3 g Ätzkalk zum Syrup eingedampft, mit etwa 10 g grob gepulvertem Marmor oder Seesand gemischt und zur Trockene gebracht, wobei es nicht ratsam ist, daß der Rückstand ganz trocken oder sogar klingend hart wird. Man löst denselben vollständig von der Schale und kocht ihn mit 100—150 cc starkem (etwa 96 %igem) Alkohol aus. Der alkoholische Auszug wird nach der Filtration verdampft bzw. der Alkohol abdestilliert und der Rückstand wieder mit 10 cc absol. Alkohol gelöst.

Zu dieser Lösung giebt man in 3 Portionen 15 cc Äther hinzu, jedesmal die Lösung ordentlich mischend, und läßt absitzen. Die überstehende klare, das Glycerin enthaltende Ätheralkohollösung wird abgegossen, der Rückstand nochmals mit 5 cc Alkohol behandelt und in 2 Portionen mit 7,5 cc Äther durchgeschüttelt, wodurch auch das im Rückstand noch verbliebene Glycerin ausgezogen wird. Die Ätheralkohollösung wird im tarierten Wägegläschen bis zur starken Syrupdicke verdampft, dann noch 1 Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet, gewogen und das erhaltene Glycerin auf etwa vorhandenen Zucker geprüft. Meist ist es ratsamer, die Ätheralkohollösung in einer Platinschale einzudampfen, wie oben zu trocknen und das erhaltene Glycerin auf einen etwaigen Aschengehalt zu prüfen, der in Abzug gebracht werden muß.

Als oberste Grenze für den Glyceringehalt des Bieres kann man 0,25 g für 100 g Bier annehmen.

8. Bestimmung der Asche.

Zur Bestimmung der Asche werden 50 cc Bier in einer gewogenen Platinschale eingedampft und vorsichtig und mit schwacher Flamme verascht. 0,3 % Asche dürfte als oberste Grenze zu betrachten sein. Erhält man einen etwas zu hohen Aschen- und gleichzeitig einen niederen Säuregehalt, so muß die Asche darauf untersucht werden, ob sie nicht zum größten Teil aus kohlensaurem Natrium besteht und somit eine etwaige Neutralisation sauer gewordenen Bieres mit doppelt kohlensaurem Natrium stattgefunden hat.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure dampft man 50—100 cc Bier mit einigen Tropfen Barytlösung (ca. 0,2—0,3 g BaO) ein und verascht, löst die Asche in Salpetersäure und verfährt entweder nach der Uran- (S. 160) oder der Molybdän-Methode (S. 161) oder fällt die Phosphorsäure direkt in der mit citronensaurem Ammon versetzten Lösung mit Magnesiamischung (nach S. 163). Der Phosphorsäuregehalt beträgt gewöhnlich zwischen 0,06—0,1 g pro 100 g Bier.

Die Schwefelsäure wird bestimmt, indem man wieder 100 cc Bier mit Soda und Salpeter eindampft, verascht und die Asche in Salpetersäure löst. Die Lösung wird durch Zusatz von Chlorammonium salzsauer gemacht und nun in bekannter Weise mit Chlorbarium gefällt.

Digitized by Google

Zur Bestimmung des Chlors braucht man nur mit etwas Soda einzudampfen und zu veraschen. Die Asche wird in Salpetersäure gelöst und das gebildete Natriumchlorid mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag in bekannter Weise behandelt und gewogen. Einfacher ist es, man neutralisiert die salpetersaure Lösung genau mit Natronlauge und titriert mittelst $^1/_{10}$ Normalsilberlösung unter Anwendung von chromsaurem Kalium als Indikator.

Der Gehalt der Bier-Extrakte an Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor ist ein so außerordentlich schwankender, daß sichere Anhaltspunkte für die Beurteilung eines Bieres aus denselben nicht gewonnen werden können. Ergiebt sich ein sehr niedriger Phosphorsäuregehalt (Kellner hat als untere Grenze 0,5 g P_2O_5 im Liter angegeben), so mag dies Veranlassung geben, nach weiteren Anzeigen von Zusätzen zu suchen.

9. Prüfung auf schwefelige Säure bzw. sauren schwefligsauren Kalk.

200 cc Bier werden mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrome und unter Vorlage von Jodlösung destilliert. Nachdem etwa $^1/_3$ desselben übergegangen ist, wird die Lösung in der Vorlage mit Salzsäure angesäuert und die durch das Jod in Schwefelsäure übergeführte schweflige Säure nach dem Erhitzen mit Chlorbarium gefällt und als schwefelsaures Barium gewogen. Bei reinem Bier soll das Destillat nicht mehr als 10 mg schwefelsaures Barium ergeben.

10. Bestimmung der Kohlensäure.

Dieselbe läßt sich auf einfache Weise dadurch bestimmen, daß man durch eine bestimmte Gewichtsmenge Bier einen kohlensäurefreien Luftstrom leitet und die Kohlensäure in Barytwasser auffängt, aus welchem sich das kohlensaure Barium ausscheidet. Dieses kann entweder als solches gewogen oder durch Schwefelsäure in schwefelsaures Barium übergeführt und gewogen werden.

Zur genauen Bestimmung der Kohlensäure nimmt man am besten vom Fasse selbst eine Probe. Zu diesem Zwecke macht man einen Kochkolben von ca. 500 cc Inhalt, der in einem doppeltdurchbohrten Kautschukstopfen eine bis auf den Boden reichende, unten umgebogene, und eine kurze schwach gebogene Röhre trägt, luftleer, verschließt die an den Röhren befindlichen Schläuche mittelst gut schließender Quetschhähne und tariert. Der Schlauch des langen Rohres wird sodann in geeigneter Weise mit einem in das Faß zu bohrenden Hahn verbunden und dieser Hahn und der Quetschhahn am langen Rohr geöffnet. Hat sich auf diese Weise der Kolben mit etwa 300 cc Bier gefüllt, so wird der Quetschhahn wieder geschlossen.

Die Menge des eingefüllten Bieres wird gewogen, die Kohlensäure durch Erwärmen ausgetrieben und in Liebig- oder Geißler'schen Kaliapparaten aufgefangen. Zu diesem Zweck stellt man folgenden Apparat zusammen:

Der vorerwähnte Kochkolben wird auf einen Dreifuß gestellt, auf dem er später erwärmt werden kann. Der Schlauch am langen Rohr wird bei geschlossenem Ventil mit einem Thurm verbunden, der mit Natronkalk gefüllt ist und den Zweck hat, die später durchzusaugende Luft von Kohlensäure zu reinigen. Der Schlauch am kurzen Rohre des Kochkolbens erhält einen

Digitized by Google

zweiten Quetschhahn und wird mit einem Rückflußkühler verbunden. Dieser steht weiter mit einem Chlorcalciumrohr, einem Liebig- oder Geißler-schen Kugelapparat, der mit Schwefelsäure gefüllt ist und darauf einem solchen, der Kalilauge enthält, dann mit einem Kugelröhrchen, das Kalistücke enthält und schließlich wieder mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung.

Der Kalikugelapparat und das mit Kalistücken gefüllte Kugelrohr werden vor der nachfolgenden Ausführung der Bestimmung gewogen.

Schließt der so zusammengestellte Apparat luftdicht, so wird von den beiden geschlossenen Quetschhähnen zwischen Kühler und Kochkolben der dem letzteren nächstbefindliche geöffnet und darauf der andere nur wenig und vorsichtig, um die im Kolben einen Druck verursachende Kohlensäure langsam nach den Absorptionsapparaten entweichen zu lassen. Ist dies geschehen, so wird die noch gelöste Kohlensäure durch vorsichtiges Erwärmen und darauffolgendes Kochen vollständig ausgetrieben. Zuletzt verbindet man das letzte Chlorcalciumrohr mit einem Aspirator und saugt, nachdem man auch den Quetschhahn zwischen Kochkolben und dem Natronkalkrohr geöffnet hat, durch den ganzen Apparat Luft hindurch. Sodann werden der Kalikugelapparat und das mit Kalistücken gefüllte Kugelrohr gewogen. Die Zunahme des Gewichtes giebt die Menge Kohlensäure in einem bestimmten Gewicht Bier an, woraus sich leicht die Gewichtsprocente berechnen.

Ist das Bier in gut verkorkten Flaschen eingesandt, so bedient man sich zum Auffangen der im Überdruck vorhandenen Kohlensäure eines besonderen, durchbohrten Pfropfenziehers, dessen oberes Ende mittelst Schlauch mit dem Rückflußkühler verbunden ist. Statt dieses Pfropfenziehers kann man sich auch eines alten Korkbohrers bedienen, in den man an seinem unteren Ende über der Höhe des durch ihn ausgebohrten Korkstückchens durch Anfeilen eine kleine Öffnung gemacht hat und dessen oberer Griff durch Ab- und Wiederanschmelzen um einige Centimeter nach unten gerückt worden ist. Man verbindet das frei gewordene obere Ende des Röhrchens mittelst Kautschukschlauches mit dem Rückflußkühler, bringt an dem Schlauch einen geschlossenen Quetschhahn an und bohrt den Korkbohrer in den Kork der Flasche. Sodann läßt man die unter Druck befindliche Kohlensäure langsam durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes entweichen und erwärmt, nachdem dies geschehen, die Flasche noch in einem Wasserbad. Erst wenn die Kohlensäure fast ganz ausgetrieben ist, wechselt man den Kork und den Korkbohrer mit einem doppeltdurchbohrten und in obiger Weise mit Glasröhren versehenen Kautschukstopfen aus und aspiriert Luft durch den Apparat.

Die Bestimmung der Kohlensäure ist deshalb von Wert, weil dieselbe großen Einfluß auf die Schmackhaftigkeit des Bieres hat; Bier, das keine Kohlensäure enthält, schmeckt nicht und wirkt nicht erfrischend, auch wenn es noch so kühl ist. Ferner aber kommt der Kohlensäure eine stark conservierende Eigenschaft zu, die das Bier vor dem Verderben und der Fäulnis schützt, da Kohlensäure auf Bakterien wachstumverhindernd und sogar tötend wirkt.

11. Bestimmung der Farbentiefe.

Siehe bei Malz S. 520 Nr. 6.

Digitized by Google

12. Bestimmung der Viscosität oder Vollmundigkeit.

Dieselbe geschieht mittelst des Viscosimeters (siehe Fette und Schmieröle S. 404).

13. Nachweis von Saccharin.

Für den Nachweis von Saccharin sind mehrere Methoden bekannt. Nach Bruylants werden 100 cc Bier neutralisiert, zur Syrupconsistenz eingedampft, der Syrup mit starkem Alkohol extrahiert, dieser verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und nach dem Ansäuern durch Phosphorsäure mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand wird durch Geschmack geprüft, durch Schmelzen mit Ätzkali in der Silberschale in Salicylsäure übergeführt und diese nach S. 371 oder 547 Nr. 15 nachgewiesen. Bei Anwesenheit von Salicylsäure fällt Bruylants das Saccharin als Quecksilbersaccharinat.

Schmitt schüttelt 100 cc des stark angesäuerten Bieres (oder Weines) 3 mal mit je 50 cc einer Mischung von gleichen Teilen Äther und Petroläther. Die abgegossene klare, wenn nötig filtrierte Lösung wird mit etwas Natronlauge versetzt, eingedampft und eine halbe Stunde im Silbertiegel mit 0,5—1,0 g festem Ätznatron (nicht Kali) geschmolzen. Die Schmelze übersättigt man sodann mit Schwefelsäure, extrahiert aus der Lösung mittelst Äther die Salicylsäure, verdampft, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und prüft in bekannter Weise mittelst Eisenchlorid auf Salicylsäure. Eine Prüfung auf im Biere schon vorhandene Salicylsäure muß natürlich vorausgehen.

In Fällen, wo man Salicylsäure als solche nachgewiesen hat, soll man Schmitt's Verfahren mit den folgenden verbinden.

Allen-Reischauer und Herzfeld fällen die durch Schmelzen des Rückstandes der Ätherlösung mit Ätzkali oder mit Soda und Salpeter aus der Sulfongruppe des Sacharins gebildete Schwefelsäure mittelst Chlorbarium.

Börnstein kocht den Rückstand der Ätherausschüttelungen mit 1 cg Resorcin und 2—3 Tropfen concentrierter Schwefelsäure in einem Reagensglase schwach auf, verdünnt mit Wasser und macht alkalisch. Bei Anwesenheit von 1—2 mg Saccharin zeigt die Lösung beim Eintritt der alkalischen Reaktion im auffallenden Lichte Grünfärbung. Dieselbe wird durch die Bildung eines dem Fluorescein ähnlichen Körpers hervorgerufen und tritt stärker bei größeren Mengen auf, wobei die Lösung dann im durchfallenden Lichte rötlich erscheint. Die Menge des zur Reaktion verwendeten Resorcins darf 1 cg nicht weit übersteigen, da größere Mengen desselben, mit Schwefelsäure erhitzt, ebenfalls die Reaktion hervorrufen. Die Brauchbarkeit der Börnstein'schen Methode ist indeß durch die Mitteilung von Haas in Frage gestellt, wonach Wein-, Äpfel-, Citronen- und namentlich Bernsteinsäure dieselbe Erscheinung zeigen. Nach vergleichenden Versuchen soll die Methode von Schmitt die beste sein.

14. Prüfung auf Bitterstoffe und Alkaloide.

Eine kurze, als Vorprüfung anwendbare Methode hat Dietsch gegeben: Man giebt zu etwa 50 cc Bier so lange Bleiessig, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, läßt diesen absitzen und prüft die darüberstehende Flüs-

Digitized by Google

sigkeit auf Geschmack. Dieselbe soll nicht mehr bitter schmecken, wenn nur Hopfen verwendet worden war (da das Hopfenbitter durch Bleiessig gefällt wird), während bei Verwendung von Bitterstoffen die Flüssigkeit bitter bleibt.

Auf Pikrinsäure wird nach Vitali folgendermaßen geprüft: Man schüttelt 10 cc Bier mit 5 cc Amylalkohol aus, verdunstet diesen und behandelt den Rückstand mit Cyankalium oder Schwefelammonium in der Wärme. Das Eintreten einer blutroten Färbung zeigt die Anwesenheit von Pikrinsäure an.

Nach Dragendorff verfährt man folgendermaßen: 2 Liter Bier werden auf dem Wasserbade bis etwa zur Hälfte eingedampft, dann mit möglichst basischem Bleiessig so lange versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird abfiltriert (der Niederschlag nicht ausgewaschen), mit Schwefelsäure das überschüssige Blei entfernt, mit Ammoniak fast neutralisiert und auf 250—300 cc eingedampft. Darauf wird mit starkem Alkohol ausgeschüttelt, 24 Stunden am kühlen Ort absitzen gelassen und filtriert. Das Filtrat wird eingedunstet, der wässerige Rückstand mehrmals mit farblosem, bei 80° C. siedendem Benzin ausgeschüttelt. Nachdem das Benzin bei möglichst niedriger Temperatur abgedunstet ist, enthält der Rückstand möglicherweise Brucin, Colchicin (bei Anwendung von Herbstzeitlose), Strychnin, Colocynthin (Coloquinten) und Lupulin (Hopfen). Man teilt denselben in 3 Portionen, setzt zu der einen Salpetersäure von 1,33—1,40 spez. Gewicht, worauf Brucin durch starke Rotfärbung angezeigt wird, Colchicin sich dagegen durch violette Farbe zu erkennen giebt (Lupulin zeigt eine ähnliche Färbung). Zur zweiten Portion giebt man concentrierte Schwefelsäure, womit Colocynthin Rotfärbung bewirkt; zur dritten Portion giebt man conc. Schwefelsäure und ein Körnchen Kaliumbichromat, wodurch Strychnin mit intensiv purpurvioletter Farbe angezeigt wird. Die mit Benzin ausgeschüttelte Flüssigkeit selbst wird von Benzin freigemacht und dann mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Die Lösung des Amylalkohols soll nahezu farblos sein und nicht bitter schmecken. Hinterläßt sie beim Verdunsten auf dem Uhrschälchen feine weiße krystallinische Ausscheidungen, so läßt sich auf Pikrotoxin schließen; eine gelbe safranartige Masse zeigt Aloë an.

Die obige, von Amylalkohol befreite Flüssigkeit wird dann zum dritten Male und zwar mit Äther ausgeschüttelt, welcher Absinthin (Wermuthkraut) aufnehmen würde, welches nach dem Verdunsten des Äthers und nach Zusatz von concentrierter Schwefelsäure sich durch eine Braunfärbung zu erkennen giebt, die durch Rot in Blauviolett übergeht. Nach der Ätherausschüttelung kann die Flüssigkeit noch Quassiin, Menyanthin und Gentipikrin (Enzianbitter) enthalten. Ein stark bitterer Geschmack läßt das Vorhandensein derselben vermuten. Glaubt man einen der Stoffe aufgefunden zu haben, so ist sehr zu empfehlen, einen Vergleich mit wirklich reinem Bier anzustellen.

15. Prüfung auf Salicylsäure.

Zum Nachweise derselben sind 200 cc Bier oder Wein wiederholt mit Chloroform auszuschütteln, das Chloroform ist zu verdunsten und die wässerige Lösung des Verdampfungsrückstandes mit stark verdünnter Eisen-

Digitized by Google

chloridlösung zu prüfen. Oder man schüttelt mit Amylalkohol aus, gießt den oben sich absetzenden Amylalkohol in ein Reagensglas, versetzt mit der gleichen Menge Weingeist und giebt einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung hinzu. Bei Gegenwart von Salicylsäure entsteht tiefviolette Färbung.

Um die die Reaktion störenden Bier-Bestandteile zu isolieren, wird das Bier mit Leimlösung zur Entfernung der Gerbsäure behandelt, dann wird die gesamte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz eingedampft, der Verdampfungsrückstand mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung abgedunstet, dieser Rückstand mit ein paar Tropfen Wasser aufgenommen und dann mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt.

16. Die Trübungen des Bieres.

Diese lassen sich in 2 Gruppen teilen: in ungeformte Ausscheidungen (Harz, Eiweiß und Stärke oder Dextrin) und in Trübungen, welche durch Organismen hervorgerufen werden (Hefen, Bakterien).

Harztrübungen, welche verhältnismäßig selten sind, lassen sich mikroskopisch daran erkennen, daß sich kleine, gelb- bis dunkelbraune Körnchen oder krümelige Massen vorfinden, welche meist zu größeren oder kleineren Klümpchen zusammengeballt erscheinen. Dazwischen liegen größere rundliche, hellgelbbraune Tropfen oder Körner mit dunklem, scharfem Rand und von starkem Lichtbrechungsvermögen, welche zumal dann, wenn mehrere derselben ähnlich wie Sproßzellen in Verbindung stehen, alter, wilder Hefe oder torulaähnlichen Organismen sehr ähnlich sind. Um jede Täuschung in dieser Richtung auszuschließen und Hefe sowie Bakterien, welche möglicherweise von den Harzausscheidungen umschlossen sind, herauszufinden, setzt man dem Präparat zur Lösung der Harzausscheidungen einen Tropfen Kalilauge (10%) zu.

Eiweißtrübung, auch Glutintrübung, Leimtrübung genannt. Es finden sich flockige Ausscheidungen, welche sich nach längerem Stehen zu Boden setzen. Unter dem Mikroskop zeigen sich häutige, meist gelblich gefärbte Massen, welche die bekannte Eiweißreaktion geben. Jod-Jodkalium färbt sie also gelb, conc. Schwefelsäure und Zuckerlösung anfangs rot, dann violett, Millon's Reagens (Quecksilber in dem gleichen Gewichte Salpetersäure von 1,41 spez. Gewicht gelöst) beim Erwärmen auf 60—100° C. rot.

Stärketrübung. Diese läßt sich chemisch dadurch nachweisen, daß man dem Biere eine Lösung von Jod-Jodkalium zusetzt, wodurch eine dunkelviolette Färbung auftritt.

Dextrin- oder Kleistertrübung kann man ebenfalls chemisch nachweisen, wenn man zu 5—10 cc des Bieres das 4—5 fache Volumen Alkohol giebt und durchschüttelt. Die Dextrine scheiden sich dadurch flockig aus; nach ihrem Absitzen und dem Abgießen der darüberstehenden, alkoholischen Flüssigkeit löst man sie in wenig Wasser und setzt Jod-Jodkaliumlösung hinzu. Es entsteht bei Gegenwart von Erythrodextrinen eine mehr oder weniger starke rötliche Färbung, bei Gegenwart von Stärkekleister, welcher durch dies Verfahren ebenfalls gefällt wird, entsteht die bekannte violette oder rötlichviolette Färbung der Jodstärke.

Fast alle Trübungen sind gleichzeitig von Hefen und zwar den sogenannten wilden Hefen und von Bakterien begleitet, es kommen jedoch Trübungen, welche von diesen allein hervorgerufen werden, ebenfalls nicht selten vor. Die aus solchen bakterientrüben und hefetrüben Bieren nach längerem Stehen im Spitzglas entstehenden Absätze können entweder durch einfache mikroskopische Prüfung im ungefärbten oder gefärbten Präparat erkannt werden oder man legt mehrere Plattenkulturen an. Im ersteren Fall können Sarcinaarten, Coccen und Bakterien an ihrer

Digitized by Google

Form gegenüber den charakteristischen Hefeformen leicht unterschieden werden, und auch die verschiedenen Hefeformen lassen sich an ihrer mehr rundlich-ovalen Form als „echte" und an ihrer mehr länglichen, oder auch citronenartigen Form als sogenannte „wilde" Hefen erkennen. Bei Anlegung von Plattenkulturen müssen die einzelnen nach einigen Tagen entstandenen Kolonieen unter dem Mikroskop untersucht werden, ob sie aus Bakterien (Coccen oder Bacillen) oder Hefen und letztere aus reinen, echten Hefen oder sogenannten wilden bestehen. Die genauere Untersuchung der Hefe auf wilde Formen siehe unter Hefe S. 525.

Die Trübungen des Bieres sind die Folge mangelhaften Betriebes oder Folge von Unreinlichkeit oder von Anwendung schlechten Braumaterials; sie haben somit, namentlich die Kleistertrübung und die Bakterien- und Hefetrübung, großen Einfluß auf die Haltbarkeit des Bieres und können als ein Zeichen einer abnormen Beschaffenheit des Bieres gelten. Rühren die Trübungen von Bakterien und wilder Hefe her, so ist sicher auch der Geschmack des Bieres, sowie die chemische Beschaffenheit mangelhaft; solches Bier dürfte dann als schlecht zu beurteilen sein. Stärkekleistertrübungen treten zumeist in Verbindung mit geringem Vergährungsgrad auf. Ein schlecht verzuckertes Malz, das eine Würze von geringem Maltosegehalt liefert, wird gering vergährende dextrinreiche Biere erzeugen, welche leicht kleistertrüb werden und leicht verderben. Biere, welche einen niedrigeren Vergährungsgrad als 48% haben und noch dazu hefetrüb sind, dürften vom Genusse auszuschließen sein.

17. Anhaltepunkte zur Beurteilung des Bieres.

Anhaltepunkte zur Beurteilung des Bieres können liefern: das Verhältnis von Alkohol zum Extrakt vergl. S. 541, das Verhältnis des Stickstoffs zum Extrakt S. 542, der Gehalt an Säure S. 542, desgl. an Glycerin S. 543, das Verhältnis von Säure zu Asche S. 543 und der Gehalt an Phosphorsäure.

Digitized by Google

Wein und dessen Rohmaterial.

I. Weintrauben, Obst- und Beerenfrüchte.

Die Weintrauben bzw. Obst und Beerenobst gelangen wohl nur selten als solche im natürlichen Zustande zur Untersuchung; man verwendet für den Zweck meist nur den ausgepreßten Saft bzw. Most.

Sollen indes auch die natürlichen Rohmaterialien untersucht werden, so verfährt man:

1. Bei Weintrauben (und Beerenobst) wie folgt:

Die Trauben werden einzeln oder auch insgesamt gewogen, die Beeren vorsichtig abgepflückt, indem man sie in ein darunter stehendes Gefäß so fallen läßt, daß kein Saft verloren geht. Die abgepflückten Kämme und Beeren werden jede für sich zurückgewogen.

Die Beeren werden zunächst leicht zerdrückt, der Saft durch ein Flanelltuch abgeseiht, dann die rückständige Masse in diesem entsprechend stark ausgepreßt, der aus Kernen und Schalen bestehende Preßrückstand (oder Trester) vollständig vom Preßtuch entfernt und gewogen; die Menge des Saftes ergiebt sich aus der Differenz zwischen Gesamtgewicht der Beeren und des Preßrückstandes.

Saft und Preßrückstand werden getrennt für sich, wie üblich, untersucht und aus der Zusammensetzung derselben sowie aus dem Mengenverhältnis beider Anteile event. die procentische Zusammensetzung der ursprünglichen Beeren berechnet.

Zur Wasserbestimmung müssen die Preßrückstände nach S. 242 vorgetrocknet werden; für Saft sind die für Milch bzw. Rübensäfte S. 260 bzw. 442 angegebenen Vorsichtsmaßregeln zu berücksichtigen. Zucker und Säure im Saft werden wie bei Most bestimmt, die übrigen Bestandteile nach den unter „Untersuchung der Futtermittel" S. 211—239 beschriebenen Methoden.

2. Obst (Äpfel und Birnen).

Diese werden von Stielen befreit, dann gewogen, thunlichst dünn abgeschält, durchgeschnitten, Kerne und Mark herausgenommen und alle 3 Teile zusammen gewogen; das Fruchtfleisch ergiebt sich aus der Differenz. Sollten die Abfälle (Schale, Kern 2c.) untersucht werden, so werden sie nach S. 242 vorgetrocknet, gemahlen und so der Analyse unterworfen.

Digitized by Google

Das Fruchtfleisch dagegen wird mit der Kartoffelreibe fein zerrieben und der Brei direkt wie bei Rübenbrei 2c. S. 431 u. f. f. untersucht. Die Untersuchung muß, besonders die auf Zucker und Säure, sehr schnell vorgenommen werden, weil der Obstbrei wie Fruchtsäfte überhaupt beim Aufbewahren unter Luftzutritt sich sehr rasch zersetzen.

Für gewöhnlich ist indes mehr daran gelegen, die Menge des Obstsaftes und dessen Zusammensetzung kennen zu lernen. Man wägt zu dem Zweck eine Anzahl Äpfel oder Birnen ab, zerreibt diese mit einer Reibmaschine, bringt den Brei wie bei Zuckerrüben in ein Flanellpreßtuch, preßt gehörig aus, wägt den Preßrückstand zurück und erfährt die Saftmenge aus der Differenz. Saft und Preßrückstand (Trester) werden dann wie bereits angegeben weiter untersucht.

II. Most.

Die Untersuchung des Mostes (Wein- wie Obstmost) erstreckt sich in der Praxis meist nur auf die Bestimmung des Zuckers und der Säure.

1. Bestimmung des Zuckers.

a) Aus dem spez. Gewicht. Der Gehalt an Zucker wird in der Praxis durch Senkwagen, die sog. Mostwagen festgestellt; die am weitesten verbreitete Mostwage von Oechsle, deren Skala von 51—130° geht, giebt eigentlich nur das spez. Gewicht des Mostes an, indem die beiden ersten Stellen 1,0 als sich stetig wiederholend weggelassen sind. Ein

Most von 95° (Grad) Oechsle bedeutet ein spez. Gewicht von 1,095
" " 115° (") " " " " " von 1,115 2c.

Um aus diesen Graden (bzw. spez. Gewicht) die Zuckerprocente zu erfahren, muß man geeignete Tabellen nachschlagen. Gall entwarf solche Tabellen, in welchen die den Oechsle'schen Graden entsprechenden Zuckerprocente enthalten sind. Gall berechnete jedoch die Angaben der Oechsle'schen Wage für reine Zuckerlösungen, was für Most nicht zulässig ist, weil er neben Zucker noch eine Menge sonstiger Stoffe enthält; die Gall'schen Zuckerprocente sind daher zu hoch gegriffen.

Aus dem Grunde hat v. Babo die Klosterneuburger Mostwage construiert, welche ein Saccharometer ist, deren Skala die Zuckerprocente direkt annähernd richtig angiebt. Da auf 17 % Zucker im Most durchschnittlich ca. 3 % sonstiger Mostbestandteile kommen, so brachte v. Babo bei der Klosterneuburger Mostwage diese 3 % der Art in Abrechnung, daß er an der Skala derselben 17 %=20 % eines für reine Zuckerlösungen bestimmten Saccharometers setzte und die 20 Grade in 17 Teile teilte.

Das Balling'sche Saccharometer giebt den Extraktgehalt der Flüssigkeiten an; man muß daher, um den Zuckergehalt aus demselben zu erfahren, für die Menge der sonstigen Extraktstoffe gewisse Abzüge machen.

Die Wagner'sche Mostwage, welche ebenfalls in Gebrauch ist, enthält eine den Graden des Beaumé'sche Aräometers entsprechende willkürliche Skala.

Digitized by Google

Tabelle Nr. XVII am Schluß enthält eine vergleichende Zusammenstellung der Angaben dieser 4 zur Zeit verwendeten Mostwagen.

Beim Gebrauch der Mostwagen, die von zuverlässigen Mechanikern bezogen werden sollen, ist darauf zu achten, daß der Most keine suspendierten Teilchen (wie Beerenfleisch, Hülsenreste, Beerenstiele 2c.) enthält und thunlichst frisch, d. h. noch nicht in Gährung und kohlensäurehaltig ist, event. muß die Kohlensäure durch ganz gelindes Erwärmen und Schütteln entfernt werden. Auch soll der Most die für jede Wage bestimmte Normal-Temperatur (meistens 17,5° C. oder 14° R.) haben. Hält es schwer, den anders temperierten Most auf diese Temperatur zu bringen, so muß für die Oechsle'sche Wage für je 4 Temperaturgrade Réaumur über 14° R. ein Grad Oechsle zugezählt und umgekehrt für je 4 Temperaturgrade Réaumur unter 14° R. je ein Grad Oechsle in Abzug gebracht werden, während bei der Klosterneuburger Wage für je 2° über oder unter 14° R. $^1/_{10}$ % zuzuzählen bzw. abzuziehen ist.

C. W. Schmidt-Achert hat die Oechsle'sche Mostwage dahin abgeändert, daß sie auf der einen Seite die Oechsle'schen Grade, auf der anderen Zuckerprocente angiebt. Ein in dem Cylinder der gläsernen Senkwage angebrachtes Thermometer zeigt rechts die Temperatur der Flüssigkeit an, während sich links ein Korrektionstäfelchen befindet. Die Normaltemperatur ist gleich dem Nullpunkt auf dem Korrektionstäfelchen. Weicht die Temperatur des Mostes von der Normaltemperatur ab, so hat man für jeden Grad über oder unter dem Nullpunkt jenes Täfelchens an der Zuckerprocentskala $^1/_{10}$ % zuzuzählen oder abzuziehen, und zuzusehen, wie viel Oechsle'sche Grade der durch Rechnung gefundenen Zuckermenge entsprechen.

b) Durch Gewichtsanalyse. Die Bestimmung des Zuckers im Most aus dem spez. Gewicht kann selbstverständlich nur eine ganz annähernde sein; eine genaue Bestimmung muß durch Gewichtsanalyse erfolgen. Zu dem Zweck verdünnt man den Most so, daß er nicht mehr als 1 % Traubenzucker enthält, also bei 15—20 % Extrakt etwa 5 g Most zu 100 cc oder 50 g zu 1000 cc 2c., und bestimmt in der verdünnten Lösung den Traubenzucker genau nach S. 229 bzw. 230.

2. Bestimmung der Säure.

10 cc Most werden in einer Porzellanschale mit etwa 50 cc Wasser verdünnt, mit Lackmustinktur versetzt und mit $^1/_{10}$ Normalalkali bis zur Blauviolettfärbung titriert. Ist der Most etwas gefärbt und der Übergang schwer zu sehen, so verfährt man nach der Tüpfelmethode, indem man nahe vor der Neutralisation einen Tropfen der zu filtrierenden Flüssigkeit auf neutrales oder auch empfindliches blaues Lackmuspapier bringt und dieses nach Zusatz von je 0,2 cc wiederholt, bis der Tropfen keinen roten Ring mehr erzeugt.

1 cc $^1/_{10}$ Normallauge = 0,0075 g Weinsäure. Unreife Weintrauben enthalten freie Weinsäure und statt der Weinsäure mehr oder weniger Äpfelsäure.

Bei Berechnung auf letztere, so bei Obstmost, bedeutet 1 cc $^1/_{10}$ Normallauge = 0,0067 g Äpfelsäure.

Die sonstigen Bestandteile werden wie üblich bestimmt, z. B. Wasser und Asche wie bei Zuckersäften S. 442, Stickstoff wie bei Bierwürze S. 524.

Digitized by Google

Der Wein.

Für die Untersuchung von Wein sind zur Zeit in Deutschland die von einer Kommission im Kaiserl. Gesundheitsamte vereinbarten Methoden in Gebrauch und mögen nur diese hier mitgeteilt werden. Die Motive zu diesen Vereinbarungen finden sich in: „die Weinanalyse" von M. Barth, Hamburg und Leipzig 1884, auf welches Schriftchen verwiesen sei.

Nach den dortigen Beschlüssen, sowie nach Vereinbarungen der bayerischen Chemiker werden alle Bestandteile des Weines in Grammen pro 100 cc Wein angegeben.

Es empfiehlt sich aber, besonders bei Süßweinen mit sehr abweichendem spez. Gewicht von dem des Wassers, gleichzeitig den Gehalt in Gewichts-Procenten aufzuführen, weil nur diese direkte Vergleiche zwischen den einzelnen Weinen zulassen.

1. Spezifisches Gewicht.

Bei der Bestimmung desselben ist das Pyknometer oder eine mittelst Pyknometer kontrollierte Westphal'sche Wage anzuwenden. Temperatur 15° C. (vergl. S. 358).

2. Weingeist.

Der Weingeistgehalt wird in 50—100 cc Wein nach der Destillationsmethode wie bei Bier nach S. 484 bzw. 540 bestimmt und der Gehalt in Gramm für 100 cc Wein angegeben.

3. Extrakt.

Zur Bestimmung des Extraktes werden 50 cc, bei 15° C. gemessen, in Platinschalen (von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 cc Inhalt, Gewicht ca. 20 g) im Wasserbade eingedampft und der Rückstand $2^1/_2$ Stunden im Wassertrockenschrank weiter getrocknet. Von zuckerreichen Weinen, d. h. Weinen, welche über 0,5 g Zucker in 100 cc enthalten, ist eine geringere Menge nach entsprechender Verdünnung zu nehmen, so daß 1,0 bis höchstens 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangen.

Die Bestimmung des Extraktes kann auch auf andere Weise erfolgen, wenigstens kann das durch Wägung erhaltene Resultat kontrolliert werden. Man benutzt hierzu den bei der Bestimmung des Weingeistes gewonnenen Destillationsrückstand, füllt ihn bei 15° C. auf sein ursprüngliches Volumen auf und bestimmt das spez. Gewicht dieser Flüssigkeit. Aus der am Schluß mitgeteilten Schultze-Ostermann'schen Tabelle Nr. XIIIa kann annähernd der Gehalt an Extrakt abgelesen werden.

4. Glycerin.

Die von der obigen Kommission angegebene Methode der Glycerinbestimmung hat Barth in folgender Weise modifiziert:

100 cc Wein werden in einer größeren Porzellanschale auf dem Wasserbade auf ca. 10 cc eingedampft, der Rückstand wird mit etwa 3—5 g Quarzsand und etwa 3—4 cc einer 40 %igen Kalkmilch (10 g Kalk auf 25 cc Wasser) versetzt und fast zur Trockne verdampft. Die trockne Masse wird mit Alkohol (95 %) angefeuchtet, mit einem Spatel von den Wänden

Digitized by Google

losgetrennt, mit einem Pistill zerrieben und mit etwa 50 cc desselben Alkohols auf dem Wasserbade kurze Zeit und unter Umrühren ausgekocht. Die kalkig trübe Flüssigkeit gießt man in ein 100 cc-Kölbchen und die zurückbleibende Hauptmasse des pulverigen Rückstandes kocht man in gleicher Weise 3—4 Mal mit je 10—12 cc Weingeist aus, die Flüssigkeit jedes Mal in das 100 cc-Kölbchen abgießend. Nach Abkühlung auf 15° C. füllt man das Kölbchen mit Weingeist bis zur Marke auf, mischt durch und filtriert das Ganze durch ein Faltenfilter von etwa 75 mm Radius in einen graduierten Cylinder und erhält so gewöhnlich etwa 90 cc klares Filtrat; der Rest bleibt in dem Filter und dem Rückstande aufgesogen zurück. Jene 90 cc alkoholischer Lösung, welche der gleichen Menge ursprünglichen Weines entsprechen, werden auf dem Wasserbade unter Vermeidung eines lebhaften Siedens eingedunstet, der Rückstand mit etwa 5 cc absol. Alkohol aufgenommen, in einen graduierten Cylinder von 25 cc Inhalt gegeben, die Schale öfter mit kleinen Mengen Alkohol nachgewaschen, bis schließlich die ganze Alkoholmenge 10 cc beträgt. In diese Lösung giebt man 15 cc Äther in Portionen von je 5 cc, wobei man jedes Mal gehörig durchschüttelt und läßt dann stehen, bis sich die alkohol-ätherische Glycerinlösung vollständig geklärt hat. Diese gießt man darauf in sogenannte Trockengläschen (von ca. 50 mm Durchmesser und 40 mm Höhe mit eingeschliffenem Stöpsel) ab, in denen man den Alkohol-Äther auf einem nicht sehr warmen Wasserbad verdunsten läßt. Ist der in 25 cc Äther-Alkohol unlösliche Rückstand im Meßcylinder noch dickflüssig, so nimmt man ihn wieder mit etwa 4—6 cc absol. Alkohol auf, dem man ebenfalls wieder 6 bzw. 9 cc Äther in 3 Portionen zugiebt. Ist die Lösung klar, so wird sie zu der größeren Menge im Trockengläschen gegeben. Man dampft die Alkohol-Ätherlösung so lange auf dem Wasserbade, zuletzt mit direktem Aufsetzen auf den Wasserdampf, ein, bis der Rückstand dickflüssig geworden ist, trocknet noch $^1/_2$ Stunde im Wassertrockenschrank und wägt.

Bei Süßweinen verwendet man 50 cc zur Glycerinbestimmung. Der Zusatz von Kalkmilch und Sand geschieht dann in der Weise, daß man — gemäß einer vorausgegangenen Extraktbestimmung — auf je 2 g Extrakt 3—4 cc der 40%igen Kalkmilch und etwa 3 g Sand berechnet. Der Wein mit den Zusätzen wird in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade längere Zeit unter Umschütteln erwärmt, damit aller Zucker in Zuckerkalk übergeführt wird, und dann nach dem Erkalten in einen 200 cc-Kolben, in welchem etwa 50 cc Alkohol (von 96%) enthalten sind, allmählich und unter Umschütteln hineingegeben. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird mit Alkohol von derselben Stärke nachgespült, bis die ganze Menge 200 cc beträgt. Hierauf wird tüchtig durchgeschüttelt und die ganze Menge durch ein Faltenfilter abfiltriert, ein aliquoter Teil der Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit 10 cc Alkohol aufgenommen, 15 cc Äther zugegeben, und so wie oben weiter behandelt.

5. Freie Säure. Gesamtsäure.

20 cc Wein werden mit etwas Lackmustinktur versetzt (bei Rotweinen ist letzteres nicht nötig) und mit $^1/_{10}$ Normal-Natron- (oder Kali-) Lauge titriert.

Digitized by Google

Beim Herannahen des Neutralisationspunktes wird der Lackmusfarbstoff oder der Rotweinfarbstoff etwas mehr bläulich und man prüft von nun an auf die Neutralität, indem man mit dem Glasstab einen Tropfen herausnimmt und auf rotes Lackmuspapier giebt. Entsteht ein deutlich blauer Ring an der Stelle des Tropfens, so ist die zugesetzte Menge Alkali ausreichend. Die gefundene Anzahl cc der zugesetzten $^1/_{10}$ Normallauge mit dem Faktor 0,0075 multipliziert, ergiebt die Gesamtmenge der sauer reagierenden Bestandteile im Wein, auf Weinsäure berechnet.

(Die sauer reagierenden Bestandteile des Weines sind Weinstein, freie Weinsteinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und auch etwas Essigsäure, der Einfachheit halber berechnet man sie auf Weinsteinsäure.)

6. Flüchtige Säuren.

50 cc Wein werden in einem Kochkolben, der mit einem Dampfentwicklungskolben verbunden ist, zum Kochen erhitzt und während des Kochens Dampf durchgeleitet. Es destilliert dadurch die Essigsäure, der Hauptbestandteil der flüchtigen Säuren, allmählich mit den Wasserdämpfen über, und man darf die Destillation als beendet erachten, wenn man ca. 200 cc Destillat erhalten hat. Auch muß man bei der Destillation darauf achten, daß der Wein im Kochkolben nicht weiter als bis auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ seines ursprünglichen Volumens concentriert wird, damit nicht brenzliche Zersetzungsprodukte auftreten.

Das Destillat wird titriert und die gefundene Anzahl cc der $^1/_{10}$ Normallauge mit 0,006 multipliziert als Essigsäure berechnet und als flüchtige Säure angegeben.

7. Prüfung auf freie Weinsäure.

20—30 cc Wein werden mit ca. 3 g äußerst fein geriebenem Weinstein versetzt, wiederholt durchgeschüttelt — wobei eine Temperaturerhöhung zu vermeiden ist — und nach einer Stunde abfiltriert. Dem klaren Filtrat setzt man sodann 2—3 Tropfen einer 20%igen neutralen — durch Zusatz von Essigsäure eher noch etwas sauer gemachten — Lösung von Kaliumacetat zu und läßt bei derselben Temperatur, welche vorher beim Schütteln innegehalten wurde, 12 Stunden lang stehen. Hat sich in dieser Zeit eine wesentliche Menge Niederschlag (von Weinstein) gebildet, so ist freie Weinsäure vorhanden gewesen.

Quantitative Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsteinsäure.

„In zwei verschließbaren Gefäßen werden je 20 cc Wein mit 200 cc Äther-Alkohol (zu gleichen Volumteilen) versetzt, nachdem der einen Probe (b) 2—3 Tropfen einer 20%igen, mit Essigsäure bis zur deutlich saueren Reaktion angesäuerten Lösung von Kaliumacetat (entsprechend etwa 0,2% Weinsteinsäure) zugesetzt wurden. Die Mischungen werden stark geschüttelt und dann 16—18 Stunden bei niedriger Temperatur (0—10° C.) stehen gelassen, die Niederschläge abfiltriert, mit Äther-Alkohol ausgewaschen und titriert. Es ist zweckmäßig, die Ausscheidung durch Zusatz von Quarzsand zu fördern. (Die Lösung von Kaliumacetat muß neutral oder eher

Digitized by Google

schwach sauer sein, der Zusatz einer zu großen Menge Kaliumacetat kann verursachen, daß sich weniger Weinstein abscheidet.) Der Sicherheit wegen ist zu prüfen, ob nicht in dem Filtrat von der Gesamtweinsteinsäure-Bestimmung durch Zusatz weiterer 2 Tropfen Kaliumacetat von neuem ein Niederschlag entsteht."

In dem Gefäße a — ohne Zusatz von Kaliumacetat — werden durch Äther-Alkohol der Weinstein, im Gefäße b mit Zusatz von Kaliumacetat der Weinstein, sowie die freie Weinsteinsäure als Weinstein ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren der Flüssigkeit und Auswaschen des Niederschlages mit Äther-Alkohol giebt man die Filter in den Kolben zurück, löst mit wenig Wasser (20—30 cc) und titriert mit $^1/_{20}$ Normalalkali die beiden Mengen Weinstein. Die Differenz (der verbrauchten cc) zwischen b und a wird auf Weinsteinsäure berechnet:

1 cc $^1/_{20}$ Normalalkali = 0,047% Weinstein
= 0,0375% freier Weinsteinsäure.

Der Zusatz des Äther-Alkohols erfolgt am besten getrennt, indem man zuerst Alkohol und dann unter jedesmaligem Schütteln den Äther in kleineren Portionen zugiebt.

8. Zucker.

Der Zucker ist nach Zusatz von Natriumcarbonat nach der Fehling'schen Methode unter Benutzung getrennter Lösungen und bei zuckerreichen Weinen (d. h. Weinen, die über 0,5 g Zucker in 100 cc enthalten) unter Berücksichtigung der von Soxhlet (S. 227) bzw. Allihn (S. 229) angegebenen Modifikationen zu bestimmen und als Traubenzucker zu berechnen. Stark gefärbte Weine sind bei niederem Zuckergehalt mit gereinigter Tierkohle, bei hohem Zuckergehalt mit Bleiessig zu entfärben und dann mit Natriumcarbonat zu versetzen.

Deutet die Polarisation auf Vorhandensein von Rohrzucker hin, so ist nach Inversion der Lösung eine zweite Zuckerbestimmung in der angeführten Weise auszuführen. Man invertiert, indem man auf 100 cc Wein 10 Tropfen Salzsäure von 1,11 spez. Gewicht zusetzt, $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, sodann neutralisiert, auf ein bestimmtes Volumen auffüllt und in einem aliquoten Teil die Bestimmung ausführt. Aus der Differenz ist der Rohrzucker zu berechnen, indem man dieselbe mit 0,95 multipliziert.

Die bei Wein zumeist angewendete Modifikation der Fehling'schen Methode ist die von Allihn (S. 229).

Zur Ausführung der Bestimmung werden je 30 cc der beiden Lösungen (Kupfer- und Seignettesalz-Lösung) in ein größeres Becherglas gegeben, zum Kochen erhitzt; in die kochende Flüssigkeit läßt man 25 cc Wein[1]) einfließen und erhält nun die Flüssigkeit noch 2 Minuten im Kochen. Das sich ausscheidende Kupferoxydul wird sodann durch ein Soxhletsches Asbestfilterröhrchen abfiltriert und weiter, wie S. 229 angegeben, behandelt.

[1]) Eine Neutralisation mit kohlensaurem Natron ist hier nicht nötig, da der Wein nicht wie bei der Soxhletschen Modification durch Eindampfen — wobei Inversion etwa vorhandenen Rohrzuckers durch die Säure des Weines stattfinden könnte — concentriert zu werden braucht.

Digitized by Google

Der Zuckergehalt des Weines darf hierbei 1% nicht übersteigen, Süßweine müssen daher soweit verdünnt werden, daß sie höchstens 1% Zucker enthalten. Den Gehalt eines Süßweines an Zucker findet man annähernd, wenn man von der Extraktmenge $2^1/_2$—3% in Abzug bringt.

Findet man bei der Polarisation eine Rechtsdrehung, so kann dieselbe durch das Vorhandensein von Rohrzucker bewirkt werden. In solchem Falle oder wenn man aus anderen Gründen Rohrzucker vermutet, muß auf denselben geprüft werden. Es kann dies entweder wieder durch Polarisation geschehen, nachdem man 50 cc des Weines mit 5 cc Salzsäure von 1,11 spez. Gewicht 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt und so den Zucker invertiert hat. Findet man jetzt bei der Polarisation eine erhöhte Linksdrehung (durch den Invertzucker), so ist Rohrzucker vorhanden gewesen. Will man denselben quantitativ bestimmen, so verfährt man gewichtsanalytisch, wie oben angegeben ist.

Für gewöhnlich genügt bei den nicht süßen Weinen eine approximative Zuckerbestimmung, welche in folgender Weise ausgeführt wird:

2 cc Fehling'scher Lösung werden im Reagensglase mit 5 cc des alkalisch gemachten Weines versetzt und das Probierröhrchen sodann in ein siedendes Wasserbad eingestellt, bis der entstehende Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Ist die überstehende Flüssigkeit gelblich, so enthält der Wein mehr als 0,2% Zucker und dieser muß, wie oben beschrieben, bestimmt werden. Ist die Flüssigkeit dagegen noch blau, so setzt man weitere 5 cc Wein zu. Tritt nun Entfärbung bzw. Gelbfärbung ein, so liegt der Zuckergehalt zwischen 0,2 und 0,1%, bleibt dagegen auch jetzt noch nach längerem Erhitzen im Wasserbade ein blauer Farbenton in der Lösung bestehen, so ist der Zuckergehalt geringer als 0,1%.

9. Polarisation.

a) Bei Weißweinen. 60 cc Wein werden mit 3 cc Bleiessig versetzt, der Niederschlag in einen Meßcylinder hinein abfiltriert und zur Hälfte des Filtrates, also zu 31,5 cc, 1,5 cc einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat gesetzt. Es wird nochmals filtriert und das Filtrat polarisiert.

Man erhält hierdurch eine Verdünnung von 10 : 11, welche Berücksichtigung finden muß.

b) Bei Rotweinen. 60 cc Wein werden mit 6 cc Bleiessig versetzt und zu 33 cc Filtrat 3 cc der gesättigten Natriumcarbonatlösung gegeben, nochmals filtriert und polarisiert. Verdünnung beträgt hierbei 5 : 6.

An Stelle des Bleiessigs können auch möglichst kleine Mengen von gereinigter Tierkohle zum Entfärben verwendet werden. In diesem Falle ist ein Zusatz von Natriumcarbonat für die Polarisation nicht erforderlich, auch wird das Volumen des Weines nicht verändert. Die Entfärbung durch Tierkohle erfolgt rascher und besser, wenn man den Wein in einem lose verschlossenen Kolben über dem Wasserbade unter Umschütteln etwas erwärmt. Ein Wasserverlust und eine dadurch bedingte Concentration ist hierbei nicht zu befürchten.

Digitized by Google

Beobachtet man bei der Polarisation eine stärkere Rechtsdrehung als 0,3° Wild oder 0,9° V. S., so wird folgendes Verfahren notwendig:

210 cc des Weines werden in einer Porzellanschale unter Zusatz von 2 cc einer 20%igen Kaliumacetatlösung auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren nach und nach 200 cc Weingeist von 90 Vol.-Procent. Die weingeistige Lösung wird, wenn vollständig geklärt, in einen Kolben abgegossen oder filtriert und der Weingeist bis auf etwa 5 cc abdestilliert oder abgedampft. Den Rückstand versetzt man mit ca. 15 cc Wasser und etwas in Wasser aufgeschwemmter Tierkohle (bei Weißweinen etwa 2 g, bei Rotweinen 4 g Tierkohle), filtriert in einen kleinen graduierten Cylinder und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat 30 cc beträgt. Zeigt letzteres bei der Polarisation jetzt eine Drehung von mehr als + 0,5° Wild, so enthält der Wein die unvergährbaren Stoffe des käuflichen Kartoffelzuckers (Amylin).

Wurde bei der Prüfung auf Zucker mit Fehling'scher Lösung mehr als 0,3 g Zucker in 100 cc gefunden, so kann die ursprünglich durch Amylin hervorgebrachte Rechtsdrehung durch den linksdrehenden Zucker vermindert worden sein; obige Alkoholfällung ist in diesem Falle auch dann vorzunehmen, wenn die anfängliche Rechtsdrehung geringer ist als 0,3° Wild; der Zucker ist aber vorher durch Zusatz reiner Hefe zum Vergähren zu bringen.

Bei sehr erheblichem Gehalt an Fehling'sche Lösung reduzierendem Zucker und verhältnismäßig geringer Linksdrehung kann die Verminderung der Linksdrehung durch Rohrzucker oder Dextrine oder durch Amylin hervorgerufen sein. Zum Nachweis der beiden ersteren wird der Wein durch einstündiges Erhitzen mit Salzsäure (auf 50 cc Wein 5 cc verdünnte Salzsäure vom spez. Gewicht 1,11) invertiert und nochmals polarisiert. Hat die Linksdrehung zugenommen, so ist das Vorhandensein von Rohrzucker nachgewiesen. Die Anwesenheit der Dextrine wird durch eine milchige Trübung nachgewiesen, welche entsteht, wenn man zu 4 cc Wein 10 cc Weingeist von 96 Volum-Procent hinzufügt. Bei Gegenwart von Rohrzucker ist dem Weine möglichst reine, ausgewaschene Hefe zuzusetzen und nach beendeter Gährung zu polarisieren. Die Schlußfolgerungen sind dann dieselben, wie bei zuckerarmen Weinen.

Die Drehung ist nach Landolt auf Wild'sche Grade umzurechnen (vergl. S. 434).

Die Halbschattenapparate von Schmidt und Haensch in Berlin zeigen Ventzke-Soleil'sche Grade.

10. Mineralstoffe (Asche).

Zur Bestimmung werden 50 cc Wein angewendet.

Man kann hierzu den bei der gewichtsanalytischen Bestimmung gewonnenen Extrakt benutzen. Die Veraschung muß sehr vorsichtig geschehen, namentlich bei Süßweinen, da der Zucker sich sehr stark aufbläht. Bei Süßweinen thut man am besten, die Verkohlung an einer Seite der Schale vorzunehmen und erst, wenn dies rund herum geschehen ist, nach der Mitte vorzugehen. Schließt die Asche Kohle ein, so feuchtet man etwas an,

Digitized by Google

trocknet auf dem Wasserbade oder im Trockenschrank und verascht vorsichtig weiter; oder man laugt die Kohle mit etwas Wasser aus und verbrennt dieselbe sodann weiter für sich, dampft in der gleichen Schale die Lösung ein und glüht die Gesamtmenge der Asche schwach.

11. Phosphorsäure.

Reagiert die Asche alkalisch, so kann sie direkt zur Bestimmung der Phosphorsäure verwendet werden, im anderen Falle muß der Wein mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat eingedampft und verascht werden. Man löst sodann die Asche in verdünnter Salpetersäure und bestimmt die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (S. 161).

12. Schwefelsäure.

Diese ist im Weißwein direkt mit Chlorbarium zu fällen. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure ist nur dann auszuführen, wenn die qualitative Prüfung auf ein Vorhandensein anormaler Mengen derselben schließen läßt.

Um sogleich zu sehen, ob ein Wein mehr Schwefelsäure enthält als nach Ansicht verschiedener hygienischer Kommissionen im Weine noch zulässig ist, bereitet man sich eine Chlorbariumlösung von 14,0 g kryställisiertem Chlorbarium und 50 cc Salzsäure in 1 Liter. Verwendet man zur Prüfung 10 cc Wein, so entspricht 1 cc dieser Lösung 1,0 g Kaliumsulfat im Liter Wein.

Man setzt zu 50 cc Wein 10 cc der Chlorbariumlösung, kocht, filtriert und prüft das Filtrat durch weiteren Zusatz von Chlorbarium auf Schwefelsäure. Erhält man keinen Niederschlag mehr, so enthielt der Wein nicht mehr als 0,2 g Kaliumsulfat in 100 cc oder 2 g im Liter Wein. Entsteht noch ein Niederschlag, so ist der Wein als gegypst zu beanstanden. Der hohe Gehalt eines Weines an Schwefelsäure kann auch durch häufiges übermäßiges Schwefeln („Einbrennen") der Fässer hervorgerufen werden.

Im Rotwein muß stets der Farbstoff zuerst mit Kalkmilch ausgefällt werden. Man versetzt 100 cc Wein in einem 200 cc-Kolben mit einem Überschuß von Kalkmilch[2]), füllt zur Marke auf und filtriert durch ein trocknes Filter. In 100 cc des Filtrates = 50 cc Wein wird nun weiter nach Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure bestimmt.

Bestimmung der schwefligen Säure.

Dieselbe erfolgt in derselben Weise wie bei „Bier" S. 544. 200 cc (oder auch 100 cc) werden nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrom bis auf $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestilliert ꝛc.

13. Chlor.

Der Wein wird mit Natriumcarbonat übersättigt, eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und mit Wasser erschöpft. In dieser Lösung ist

[2]) Färbt sich der Wein bei Zusatz von Kalkmilch schiefergrau, so ist das gewöhnlich auch ein Zeichen von Abwesenheit fremder Farbstoffe.

Digitized by Google

das Chlor titrimetrisch nach Volhard oder auch gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Die Volhard'sche Methode besteht darin, daß man die stark mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit einem Überschuß von $^1/_{10}$ Normalsilberlösung versetzt und nun mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodankalium- oder Rhodanammoniumlösung zurücktitriert, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem, auf einem weißen Teller ausgebreiteten Tropfen einer Eisenoxydsalzlösung (Ferrisulfat) zusammengebracht, eine deutlich rote Färbung (Eisenrhodanid) zeigt.

Man erhält auch richtige Resultate, wenn man die Lösung mit Salpetersäure genau neutralisiert und nun mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung unter Anwendung von neutralem chromsauren Kalium als Indikator titriert, bis Rotfärbung eintritt.

1 cc verbrauchter $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung entspricht 3,54 mg Chlor.

14. Farbstoffe.

Rotweine sind stets auf Theerfarbstoffe zu prüfen. Schlüsse auf die Anwesenheit anderer fremder Farbstoffe aus der Farbe von Niederschlägen und anderen Farbenreaktionen sind nur ausnahmsweise als sicher zu betrachten.

Zur Ermittelung der Theerfarbstoffe ist das Ausschütteln von 100 cc Wein mit Äther vor und nach dem Übersättigen mit Ammoniak zu empfehlen. Die ätherischen Ausschüttelungen sind getrennt zu prüfen.

Zur Ausschüttelung nimmt man am besten 30 cc Äther und zum Übersättigen mit Ammoniak 5 cc desselben und bedient sich cylindrischer Gefäße von ca. 30 mm Weite, um eine nicht zu große Berührungsfläche zwischen Äther und Wein zu haben. Von der überstehenden ätherischen Lösung pipettiert man 20—25 cc heraus (nicht filtrieren! weil Spuren von Fuchsin vollständig im Filter zurückgehalten werden können und so dem Nachweis entgehen) und verdunstet dieselben in einem weißen Porzellanschälchen, in welches man einen etwa 5 cm langen Faden rein weißer Wolle legt. Bei ungefärbtem Wein bleibt die Wolle mit der ätherischen Ausschüttelung des ammoniakalisch gemachten Weines rein weiß, während die Ausschüttelung des sauren Weines die Wolle mißfarbig bräunlich macht.

Fuchsin im Wein wird durch Rotfärbung der Wollfaser in der ammoniakalischen Ausschüttelung erkannt; durch Betupfen mit Salzsäure wird der Faden farblos oder gelblich. Übersättigen mit Ammoniak ruft die rote Farbe wieder hervor.

Aus dem nicht ammoniakalisch gemachten Wein erhält man durch Ausschütteln mit Äther die sogenannten Säurefarbstoffe, welche die Wollfaser ebenfalls rot färben.

Für den Nachweis dieser Gruppe, welche namentlich die Sulfongruppe und die Azofarben (Bordeauxrot, Ponceau, Kongo 2c.) umfaßt, giebt Cazeneuve folgendes Verfahren an. 10 cc Wein werden mit 0,2 g gefälltem, gelbem (nicht rotem) Quecksilberoxyd im Reagensglas wenigstens $^1/_2$ Stunde lang tüchtig geschüttelt oder nach starkem Umschütteln bis zum Sieden erhitzt

Digitized by Google

und filtriert. Besteht der Farbstoff ganz oder teilweise aus Säurefuchsin oder aus einem Azofarbstoff, so bleibt das Filtrat rot, während der natürliche Weinfarbstoff durch Lackbildung zerstört wird. Bei sehr gerbstoffreichen Naturweinen ist das Filtrat bisweilen schwach grau.

Zur Erkennung der Theerfarbstoffe läßt sich auch das spektroskopische Verhalten derselben verwenden. Zu diesem Zweck wird der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung mit 1—2 Tropfen Essigsäure und 5 bis 10 cc Wasser versetzt und diese Lösung für die Prüfung im Spektralapparat benutzt. Man thut gut, das entstehende Absorptionsspektrum mit dem einer reinen Lösung des betreffenden Theerfarbstoffes zu vergleichen, wozu man sich eine Lösung von 5 cg in 1 Liter Wasser herstellt.

Nach H. W. Vogel ist durch die spektroskopische Prüfung sogar Heidelbeerfarbstoff vom Rotweinfarbstoff zu unterscheiden. Wird Wein sehr vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert oder mit einem Minimum Alaun versetzt und dann neutralisiert, so zeigt ungefärbter Wein einen Absorptionsstreifen zwischen C und D, während mit Heidelbeer gefärbter Wein einen Absorptionsstreifen auf D zeigt.

Alter und Gährung haben einen großen Einfluß auf die Farbstoffe, so daß manche ganz und gar verschwinden und in die sich bildenden Niederschläge übergehen. Sollen daher alte Weine auf künstliche Färbung untersucht werden, so ist es notwendig, die Niederschläge mit in die Untersuchung hineinzuziehen. Dieselben müssen dann mit ammoniakalischem oder angesäuertem Alkohol ausgezogen und dieser Auszug weiter untersucht werden.

Ob ein Weißwein mit Caramel gefärbt ist, erfährt man, wenn man denselben mit frischem Hühnereiweiß versetzt, welches man durch ein dichtes Flanellläppchen gepreßt und mit dem gleichen Volumen 15% Weingeist enthaltenden Wassers verdünnt hat. Entsteht bloß geringfügige Trübung und steht das Filtrat dem ursprünglichen Wein an Intensität der Färbung nur wenig oder gar nicht nach, so liegt Grund zu der Annahme vor, daß der Wein mit Caramel gefärbt ist. Der normale Farbstoff eines Weißweines ist durch Eiweiß fällbar.

15. Nachweis von Salicylsäure.

Siehe unter Bier S. 547.

16. Nachweis von Saccharin.

Siehe unter Bier S. 546.

17. Beurteilung.

Die oben erwähnte Kommission hat zur Beurteilung eines Weines folgende Sätze als allgemeine Anhaltspunkte aufgestellt.

a) „Extraktgehalt". Weine, welche lediglich aus reinem Traubensafte bereitet sind, enthalten nur in seltenen Fällen Extraktmengen, welche unter 1,5 g in 100 cc liegen. Extraktärmere Weine sind somit zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, daß Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges mit so niederen Extraktmengen vorkommen.

Digitized by Google

Nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren beträgt der Extraktrest bei Naturweinen nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen mindestens 1,1 g, nach Abzug der freien Säuren mindestens 1,0 g in 100 cc. Weine, welche geringere Extraktreste zeigen, sind zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, daß Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges so geringe Extraktreste enthalten.

Durch Zusatz von wässeriger Rohrzuckerlösung oder von Wasser und Weingeist zum Wein wird die absolute sowohl als auch die auf die vorhandene Säure bezogene relative Menge des Extraktes vermindert, da dem Weine ein merkliches Flüssigkeitsquantum, im ersteren Falle mit nur wenigen Promille Gährungsglycerin, im letzteren ohne jede Extraktbestandteile zugefügt wird.

Setzt man anstatt Weingeist und Wasser zum Wein Zuckerlösung zum Most, so wird bei der Vergährung desselben neben Weingeist unter anderem noch Glycerin gebildet. Die Extraktverminderung wird in diesem Falle bei Anwendung der gleichen Wasserquantität geringer sein, entsprechend dem gebildeten Glycerin. Je concentrierter man die Zuckerlösung nimmt, desto weniger wird der Extraktgehalt vermindert, und wendet man 30 %ige Zuckerlösung an, so erreicht man, daß der Extraktgehalt nicht mehr unter 1 % sinkt, da eine 30 %ige Zuckerlösung vollständig vergohren, mindestens 1,05 % Glycerin liefert.

Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen:

Als Ausgangsobjekt diene ein saurer, geringer Naturwein, welcher 2 % Gesamtextrakt, dabei 1 % freie Säure und 5 % Weingeist enthält. Extraktrest 1 %.

α) Setzt man zu 1 hl 30 l einer Mischung von Wasser und Weingeist hinzu, so erhält man einen Wein mit 1,55 % Extrakt, 0,77 % freie Säure, Extraktrest 0,78 %.

β) Würde man zum Most 12 %ige Zuckerlösung hinzugesetzt haben und zwar im Verhältnis, daß auf 100 l fertigen Wein von obiger Zusammensetzung 30 l Zuckerlösung kämen, so würden aus dem zugesetzten Zucker (3600 g) sich etwa 1800 g Alkohol und mindestens 126 g Glycerin (Alkohol-Glycerinverhältnis 100 : 7) bilden; man erhält also 130 l Flüssigkeit mit 6800 g Alkohol, und mindestens 2126 g, höchstens 2252 g Extrakt (bei Alkohol-Glycerinverhältnis 100 : 14), dabei 1000 g Säure, also einen Wein mit 5,2 % Weingeist, höchstens 1,73, mindestens 1,63 % Extrakt, 0,77 % Säure; Extraktrest höchstens 0,96 %, mindestens 0,86 %.

Da nun aus einem sehr geringen Most gewöhnlich bloß ein kräftiger Mittelwein mit höchstens 8 Gewichtsprocenten Weingeist hergestellt wird, so wäre zu dem zu den obigen Beispielen gewählten Traubensaft 43 l einer 30 %igen Zuckerlösung zu je 1 hl vor der Vergährung zuzusetzen.

Durch Rechnung läßt sich feststellen, daß bei diesen Verhältnissen ein Wein entstehen würde mit mindestens 1,7 % Extrakt, 0,7 % Säure, 8 % Weingeist. Extraktrest 1 %. Von verschiedenen Weinen mit gleichem Säure-, aber verschiedenem Alkoholgehalt schmeckt derjenige am wenigsten sauer, der den höchsten Alkoholgehalt hat und umgekehrt.

Je saurer ein Wein ist, um so geringer ist meistens der Alkoholgehalt, da säurereiche Moste gewöhnlich arm an Zucker sind und umgekehrt.

Selbst ursprünglich sehr saure Weine, welche unmittelbar nach beendeter Vergährung mit der Beigabe von starker Zuckerlösung noch 0,9 bis 1,0 % Säure besitzen, gehen bei mehrmonatlichem Lagern in ihrem Säuregehalt auf 0,6 bis 0,7 % zurück.

Einem zu sauren Moste könnte auch ein Teil der Säure durch Zusatz von Calcium-, Kalium- oder Natriumcarbonat, Kaliumtartrat oder Magnesia entzogen und fehlender Zucker durch Rohrzucker ersetzt sein. Durch diese Manipulation wird der Gehalt an Mineralstoffen erhöht, da gerade in geringen Jahrgängen, in welchen die Weine hohen Säuregehalt besitzen, die Säure zum großen Teil aus Äpfelsäure besteht und die äpfelsauren Salze gelöst bleiben.

Digitized by Google

b) Verhältnis zwischen Extraktgehalt und Mineralstoffen. Ein Wein, der erheblich mehr als 10 % der Extraktmenge an Mineralstoffen enthält, muß entsprechend mehr Extrakt enthalten, wie sonst als Minimalgehalt angenommen wird. Bei Naturweinen kommt sehr häufig ein annäherndes Verhältnis von 1 Gewichtsteil Mineralstoffen auf 10 Gewichtsteile Extrakt vor. Ein erhebliches Abweichen von diesem Verhältnis berechtigt aber noch nicht zur Annahme, daß der Wein gefälscht sei.

Das obige Verhältnis kann jedoch abweichen einerseits durch Schwankungen des Weinsteingehaltes, andererseits durch besonders hohen Zuckergehalt.

Wenn schwacher Wein allzulange auf der Hefe bleibt, letztere zu faulen beginnt, findet leicht Zerstörung des Weinsteins statt und die aus dem Weinstein entstehenden Salze, sowie phosphorsaure Salze der Hefe lösen sich auf; es vermehrt sich der Gehalt an Mineralstoffen. Andererseits kann sich bei Temperaturerniedrigung Weinstein ausscheiden, der sich später auch bei Temperaturerhöhung nicht wieder löst; der Aschengehalt wird dann geringer.

c) Gehalt an freier Weinsäure. Die Menge der freien Weinsteinsäure beträgt nach den bisherigen Erfahrungen in Naturweinen nicht mehr als $^1/_6$ der gesamten nichtflüchtigen Säuren.

Wenn Weine zu sehr gestreckt worden sind, sodann zu wenig freie Säure enthalten, daher matt und fade schmecken, wird oft Weinsteinsäure zugesetzt. Dadurch erhält der Wein eine größere Menge freier Weinsteinsäure im Verhältnis zu seiner gesamten freien und auch fixen Säure, als ein Naturwein von gleichem Säuregehalt zeigt.

Obstweine enthalten gar keinen Weinstein.

d) Verhältnis zwischen Weingeist und Glycerin. Das Verhältnis zwischen Weingeist und Glycerin kann bei Naturweinen schwanken zwischen 100 Gewichtsteilen Weingeist zu 7 Gewichtsteilen Glycerin und 100 Gewichtsteilen Weingeist zu 14 Gewichtsteilen Glycerin. Bei Weinen, welche ein anderes Glycerinverhältnis zeigen, ist auf Zusatz von Weingeist beziehungsweise Glycerin zu schließen. In neuerer Zeit ist allerdings mitunter ein niedrigeres Verhältnis als 100:7 in Naturweinen beobachtet.

Da bei der Kellerbehandlung zuweilen kleine Mengen von Weingeist (höchstens 1 Volumprocent) in den Wein gelangen können, so ist bei der Beurteilung der Weine hierauf Rücksicht zu nehmen. Bei Beurteilung von Süßweinen sind diese Verhältnisse nicht immer maßgebend, weil solche auf Weingeistzusatz allein hier nicht beanstandet werden.

e) Mineralstoffe, Gypsen und Schwefeln. Für die einzelnen Mineralstoffe sind allgemein gültige Grenzwerte nicht anzunehmen. Die Annahme, daß bessere Weinsorten stets mehr Phosphorsäure enthalten sollen als geringere, ist unbegründet.

Weine, welche weniger als 0,14 g Mineralstoffe in 100 cc enthalten, sind zu beanstanden, wenn nicht nachgewiesen werden kann, daß Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges, die gleicher Behandlung unterworfen waren, mit so geringen Mineralstoffen vorkommen. Weine, welche mehr als 0,05 g Kochsalz in 100 cc enthalten, sind zu beanstanden. Der Kochsalzgehalt kann größer werden durch Verwendung einer kochsalzhaltigen Eiweiß- und Hausenblasenschöne oder eines kochsalzreichen Brunnenwassers zum Strecken des Weines oder endlich durch Zusatz von Kochsalz in Substanz, um die Aschenarmut eines gestreckten Weines zu verdecken. Weine, welche mehr als 0,092 g Schwefelsäure (SO_3), entsprechend 0,2 g Kaliumsulfat (K_2SO_4) in 100 cc enthalten, sind als solche zu bezeichnen, welche durch Verwendung von Gyps oder auf andere Weise z. B. durch öfteres Abziehen auf stark geschwefelte Fässer zu reich an Schwefelsäure geworden sind.

Das Gypsen der Weine ist besonders in Frankreich und südlichen Ländern

Digitized by Google

(Spanien, Italien, Griechenland) üblich; es soll die Weine haltbarer und Rotweine feuriger in der Farbe machen. Die Trauben werden als solche mit Gyps bestreut, oder es wird Gyps zu dem Most oder Wein zugesetzt. Der Gyps setzt sich mit dem Weinstein zu weinsaurem Calcium, das sich ausscheidet und zu saurem schwefelsaurem Kalium um; in sehr stark gegypsten Weinen wird aller Weinstein umgesetzt, ihre Asche reagiert durch zersetzende Einwirkung des sauren schwefelsauren Kaliums neutral. Dem sauren schwefelsauren Kalium schreibt man wegen Alkali-Entziehung aus dem Blut eine gesundheitsnachteilige Wirkung zu, weshalb in Deutschland verlangt wird, daß die Weine nicht mehr als 2 g Kaliumsulfat im Liter enthalten, wobei die ermittelte Schwefelsäure als Kaliumsulfat berechnet wird.

Die Schwefelsäure kann jedoch, wie gesagt, auch vom öfteren Einbrennen leerer Fässer mit angezündeten Schwefelschnitten herrühren. Letzteres Verfahren hat den Zweck, einerseits die Fässer von Schimmel und Moderansatz zu befreien, andererseits die Weine frühreif zu machen. Schweflige Säure dient auch als Conservierungsmittel des Weines und vermag ihn vor vielen Krankheiten zu schützen. Bei längerem Lagern des Weines geht die schweflige Säure in Schwefelsäure über.

Geringe Mengen schwefeliger Säure kommen jetzt durchweg im Wein vor und sollen sich nicht ganz vermeiden lassen. In Deutschland will man 40 mg, in Österreich 80 mg SO_2 pro 1 l Wein als zulässig ansehen. Es dürfte aber bedenklich sein, hier eine Minimalgrenze festzusetzen, weil durch häufiges Schwefeln der Wein in seiner normalen Entwickelung beeinträchtigt wird.

f) Polarisation, Zucker. Der im Most vorhandene Zucker ist zum Teil Dextrose (rechtsdrehend), zum Teil Lävulose (linksdrehend). Bei der Gährung vergährt die Dextrose leichter als die Lävulose, weshalb reine Weine immer entweder schwach linksdrehend sind oder $\pm 0^{\circ}$ zeigen. Rohrzucker wird während der Gährung in Invertzucker umgewandelt und vergährt ebenfalls vollständig.

Stärkezucker (Kartoffelzucker) dagegen hinterläßt bei der Gährung immer unvergährbare Bestandteile, welche die Eigenschaft haben, stark rechts zu drehen. Erhält man bei der Prüfung auf rechtsdrehende Substanzen bei Anwendung von 210 cc Wein eine größere Drehung als $+ 0{,}5^{\circ}$ Wild, so ist der Wein verdächtig. Nach den jetzigen Erfahrungen läßt sich jedoch nicht mit Bestimmtheit der Stärkezuckerzusatz nachweisen, weil zur Zeit einerseits sehr reine Stärkezuckersorten im Handel vorkommen, die sehr wenig solcher rechtsdrehender Substanzen enthalten, andererseits verschiedentlich Naturhonige mit unvergährbarer oder doch sehr schwer vergährbarer, stark rechtsdrehender Substanz (S. 463) gefunden worden sind, so daß ein mit solchem Honig versetzter Wein auch Rechtsdrehung zeigen würde. Wegen des höheren Geldwertes des Honigs dürfte jedoch ein Zusatz von diesem weniger in Betracht kommen. Auch dürfte man durch Anwendung von Hefen verschiedener Wirksamkeit insofern einige Anhaltspunkte finden, als z. B. die rechtsdrehende Substanz des Honigs durch energischere Hefe wie Preßhefe verhältnismäßig leicht vergährt, während Weinhefe ohne Einfluß ist (vergl. S. 468).

18. Einfluß von Krankheiten auf die Zusammensetzung des Weines.

Durch verschiedene Einflüsse können Weine schleimig (zäh, weich), schwarz, braun, trübe oder bitter werden; sie können auch sonst Farbe, Geschmack und Geruch wesentlich ändern; ferner kann der Farbstoff der Rotweine sich in fester Form abscheiden, ohne daß alle diese Erscheinungen an und für sich berechtigen, die Weine deshalb als unecht zu bezeichnen.

Ein Schwarzwerden, Braunwerden des Weines kann stattfinden, wenn derselbe längere Zeit mit rostendem Eisen (Faßreifen, Nägel) in Berührung kommt. Die schwarze Trübung ist gerbsaures Eisen, welches sich allmählich absetzt oder durch Schönen beseitigt werden kann.

Digitized by Google

Das Bräunen oder Fuchsigwerden des Weines kann aber auch durch eine fehlerhafte, mangelhafte Hauptgährung und eine in Folge dessen später bei Luftzutritt wieder eintretende Nachgährung hervorgerufen werden. Diese Krankheit kann durch Lüften des Weines und wiederholtes Abziehen desselben auf frische Fässer unter gleichzeitigem Schönen gehoben werden.

Mancher Wein wird während und bald nach der Gährung fadenziehend, schleimig, zäh, wenn (meist unter dem Einfluß frühzeitiger Essigbildung bei langsamer, ungleichmäßiger Gährung) ein kleiner Teil des Zuckers in Mannit übergegangen und dann die Schleimgährung eingegangen ist. Ganz besonders ist dies der Fall bei mit Rohrzucker versetztem Wein, weil derselbe aus Mangel an genügender Hefe nicht invertiert wird und so sehr leicht unregelmäßig vergährt.

Das Bitterwerden kommt ganz besonders bei Rotweinen vor und beruht auf einer Zersetzung des ursprünglich darin vorhandenen Gerbstoffes.

Kahmig-Kuhnigwerden des Weines. Wenn von der Oberfläche ruhig lagernder Weine mit weniger als 10 Gewichtsprocenten Weingeist nicht sehr sorgfältig die Luft abgehalten wird, so bildet sich darauf eine weiße Decke von einer üppigwuchernden Kahm- (Kuhnen-) Pilzvegetation (Mycoderma vini); durch den Kahmpilz, als energischen Sauerstoffüberträger, wird der Weingeist des Weines zu Kohlensäure verbrannt, aber auch Extraktbestandteile, unter anderen Säure, werden aus dem Weine aufgezehrt. Solche stark verkuhnte Weine besitzen nach Entfernung der Kuhnendecke faden Geruch und Geschmack, niederen Weingeistgehalt, wenig Säure. Bei fortschreitender Zerstörung des Weingeistes können sie in vollständige Fäulnis übergehen.

Siedelt sich bei schlecht vor Luft geschützten Weinen statt des Kahmpilzes der Essigpilz (Mycoderma aceti) an, so wird der Weingeist nicht zu Kohlensäure, sondern zu Essigsäure oxydiert. Mycoderma aceti kann noch bei 12 Gewichtsprocenten Weingeist im Wein vegetieren.

Der sogenannte Böckser, ein Geruch und Geschmack des Weines nach faulen Eiern, entsteht durch Schwefelwasserstoffbildung im Wein. Schwefelwasserstoff kann im Wein auftreten durch Aufnahme von Schwefelverbindungen seitens der Rebenwurzeln aus dem Boden, oder durch längeres Verbleiben von Schwefel im gährenden Wein, der mit geschwefelten Traubentrestern (Mittel gegen Traubenkrankheit) oder durch Abtropfen schmelzenden Schwefels, vom Einbrennen herrührend, in den Wein gelangt, oder endlich durch faulige Zersetzung der am Boden des Fasses noch befindlichen Hefe des Weines.

Geruch und Geschmack des Weines können noch geändert werden durch andere Fäulnisprodukte der Hefe, durch faule Trauben oder schlechte, schimmelige Fässer, zu langes Lagern in nur teilweise gefüllten Fässern ꝛc.

Der Farbstoff des Rotweins ist außerordentlich leicht ausfällbar. Mit jeder Weinsteinabscheidung im Wein durch Kälte oder sonstige Einflüsse verliert der Rotwein zugleich auch merkliche Mengen von Farbstoff.

Wenn braunwerdende Stoffe von teilweise fauligen Trauben im Rotwein sich unter dem Einfluß der Luft absetzen, so können sie unter Umständen den gesamten Farbstoff mit ausfällen und dem Wein ein mißfarbiges Aussehen verleihen.

Auch geringe Mengen von Fuchsin können sich mit solchen Stoffen niederschlagen; sie können aber auch von den Faßwandungen aus durch einen andern fuchsinfreien Rotwein, welcher später in das Faß kommt, teilweise wieder gelöst werden.

Nachgährung. Wenn in einem Weine während des Sommers eine starke Gährung auftritt, so gestattet dies noch nicht die Annahme, daß ein Zusatz von Zucker oder zuckerreichen Substanzen z. B. Honig u. a. stattgefunden habe, denn die erste Gährung kann durch verschiedene Umstände verhindert, oder der Wein kann mit zuckerreichem Wein verschnitten sein.

Digitized by Google

Rohweinstein und Weinhefe.

Zur Wertbestimmung der Rohweinsteine und Weinhefen wendet man die zuerst von Goldenberg, Geromet u. Co. angegebene, später von F. Gantter und R. Fresenius verbesserte Methode[3]) an:

10 g gepulverter Rohweinstein oder Weinhefe werden mit 7 g kohlensaurem Kalium und etwa 150 cc Wasser 30 Minuten unter öfterem Umrühren gekocht; alsdann wird das Ganze in einen 200 cc fassenden Meßkolben gespült und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Bei Weinhefen fügt man noch weiter 3 cc Wasser zu, um einen Ausgleich für das Volumen des unlöslichen Rückstandes herbeizuführen. Die gut umgeschüttelte Lösung filtriert man nach dem Absetzen durch ein trockenes Faltenfilter und verdampft 100 cc des Filtrats in einer Schale auf etwa 25 cc. Hierzu fügt man unter Umrühren 5 cc Eisessig und erwärmt die bedeckte Schale ungefähr 15 Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit 100 cc absolutem Alkohol versetzt, kräftig umgerührt und der Niederschlag nach etwa 15 Minuten auf ein Filter von 5 cm Radius unter Anwendung der Wasserluftpumpe abfiltriert. Der Niederschlag wird so lange mit Alkohol von 96% ausgewaschen, bis 20 cc des zuletzt ablaufenden Waschalkohols, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit 3 Tropfen $^1/_5$ Normallauge versetzt, alkalische Reaktion zeigen.

Das Filter samt Niederschlag bringt man hierauf in die Schale zurück, fügt etwa 200 cc Wasser zu, erhitzt zum Sieden und titriert mit $^1/_2$ Normallauge unter Anwendung von empfindlichem neutralem Lackmuspapier. Sobald die Lösung bei der Titration nur noch schwach saure Reaktion zeigt, wird noch einige Zeit weiter gekocht und alsdann rasch zu Ende d. h. bis eben zum Auftreten einer erkennbar alkalischen Reaktion, titriert. Die angewendete $^1/_2$ Normallauge wird auf chemisch reine und bei 100° C. getrocknete Weinsteinsäure gestellt, wobei man unter Verwendung desselben Lackmuspapiers genau bis zu dem gleichen Endpunkte titriert.

B. Philips u. Co. haben dieses Verfahren dahin abgeändert, daß sie 10 g Weinstein oder Hefe mit 150 cc Wasser aufkochen und mit Normalnatronlauge genau neutralisieren; hierdurch geht alles Kaliumbitartrat in Lösung, während Calciumtartrat unangegriffen bleibt. Mit der Lösung wird wie vorstehend verfahren, d. h. man bringt die Lösung samt Niederschlag auf 200 cc — bei Hefe auf 203 cc — und scheidet den Weinstein ab. Da aber die Lösung kein kohlensaures Kalium enthält, so setzt man nicht 5 cc, sondern nur 3 cc Eisessig zu. Auf diese Weise findet man den wirklichen Gehalt an Kaliumbitartrat, während die Differenz zwischen diesem Wert und dem nach vorstehendem Verfahren gefundenen Resultat — Bestimmung der gesamten Weinsäure — den Gehalt an Calciumtartrat in Äquivalenten Bitartrat liefert.

Die Untersuchung von Weintrestern auf Futterwert erfolgt nach S. 248 Nr. III.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 29 S. 577 u. 579.

Digitized by Google

Wasser.

A. Untersuchung von Trinkwasser.

Vorprüfung.

Bei der Untersuchung eines Wassers sind vorerst folgende physikalische Vorprüfungen auszuführen:

Die Trübung und Färbung des Wassers kann entweder durch bloßen Augenschein festgestellt werden, oder man bedient sich, bei genauerer Prüfung, 70 cm langer und 20 mm weiter Röhren von vollständig farblosem Glase. Diese füllt man mit dem betreffenden Wasser und sieht von oben in die auf weißes Papier gestellten Röhren, indem man zum Vergleiche eine ebensolche mit destilliertem Wasser gefüllte Röhre benutzt.

Der Geruch eines Wassers läßt sich am besten durch schwaches Erwärmen desselben wahrnehmen.

Die Prüfung auf Geschmack ist bei etwa 15° C. des Wassers vorzunehmen, da er bei kaltem Wasser nicht deutlich hervortritt.

Die Reaktion prüft man mittelst empfindlichen Lackmus- oder Curcumapapiers. Um die geringen Veränderungen besser unterscheiden zu können, befeuchtet man Streifen desselben Lackmus- oder Curcumapapiers mit destilliertem Wasser und vergleicht die Färbungen. Stark kohlensäurehaltiges Wasser zeigt häufig eine saure Reaktion, während längere Zeit gestandenes oder gekochtes Wasser alkalisch reagirt.

I. Chemische Untersuchung.

1. Abdampfrückstand und Glühverlust.

Eine größere Menge Wasser, etwa 250 cc, wird in einer ausgeglühten und gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand im Dampftrockenschrank (also bei 95—98° C.) 1 Stunde lang getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Das Trocknen muß so lange fortgesetzt werden, bis 2 Wägungen übereinstimmende Resultate geben.

Die gefundene Menge, überhaupt sämtliche Bestimmungen werden auf 1 Liter berechnet und zweckmäßig in mg angegeben.

Anm. Wird beim Trocknen des Rückstandes diese Temperatur eingehalten, so bleibt sämtliches Krystallwasser der mit solchem krystallisierenden Mineralsalze im

Digitized by Google

Rückstand und wird mitgewogen; wird bei höheren Temperaturen getrocknet, so hat man einen größeren Verlust an organischen Stoffen, welche sich schon teils mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, zu befürchten. Will man die Menge des wirklichen Trockenrückstandes annähernd erfahren, so muß aus den quantitativen Einzelbestimmungen die Art und Menge der Salze (wie Calcium- oder Magnesiumsulfat ꝛc.) und damit die Menge des Krystallwassers berechnet werden, welche von der Menge des Abdampfrückstandes abzuziehen ist.

Bestimmung des Glühverlustes bezw. Bestimmung der Mineralsubstanzen.

Die den Abdampfrückstand enthaltende, gewogene Platinschale wird auf einem Platindreieck oder einem spiraligen Platindraht in eine größere Platinschale gestellt, über welche man zur Rückstrahlung der Wärme in einiger Höhe ein breites Platinblech ausspannt. Durch Erhitzen der äußeren Schale bis zur mäßigen Rotglut wird der Abdampfrückstand allmählich ausgeglüht. Der erste Glührückstand wird mit Ammoniumcarbonat befeuchtet und nochmals schwach geglüht. Die Differenz zwischen den Wägungen des Abdampfrückstandes und des so erhaltenen Glührückstandes bedeutet nach Abzug des Krystallwassers so ziemlich genau die Menge der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen, während der Glührückstand die Menge der wasserfreien Mineralsubstanzen ergiebt.

Sind Nitrate, Chlorcalcium oder Chlormagnesium vorhanden, so entstehen auch bei diesem Verfahren geringe Verluste auf Kosten der Mineralsubstanzen. Nitrate werden durch organische Substanzen reduziert, Chlorcalcium und Chlormagnesium setzen sich beim Eindampfen des Kohlensäure-haltenden Wassers leicht um und verlieren beim Trocknen und Glühen ihre Salzsäure. Beiden Fehlerquellen kann vorgebeugt werden, wenn man dem Wasser eine genau bestimmte Menge Natriumcarbonatlösung zusetzt und dann eindampft: Chlorcalcium und Chlormagnesium werden dadurch in Carbonate verwandelt, während die Salzsäure und bei den Nitraten die Salpetersäure an das Natrium gebunden wird.

2. Bestimmung der Oxydierbarkeit (organischer Substanz).

Die im Abdampfrückstande erhaltene und durch Glühverlust bestimmte Menge der organischen Substanz ist jedoch nicht die gesamte im Wasser vorkommende Menge derselben, vielmehr enthält dieses meist noch flüchtige organische Stoffe. Diese, sowie weitere leicht zersetzliche organische Stoffe und oxydationsfähige Verbindungen beeinträchtigen namentlich den Geschmack und Geruch des Wassers, und es ist deshalb für die Beurteilung der Güte eines Wassers von großer Wichtigkeit, einen Ausdruck für diese Stoffe zu gewinnen. Zu ihrer vergleichenden Bestimmung benutzt man die Eigenschaft derselben, reduzierend auf stark sauerstoffhaltige, leicht umsetzbare Salze, so namentlich auf Kaliumpermanganat zu wirken und haben Kubel und Schulze Methoden darauf gegründet, welche immer noch die brauchbarsten für diesen Zweck geblieben sind. Kubel läßt die Kaliumpermanganatlösung in saurer, Schulze dagegen in alkalischer Lösung einwirken. Das Verfahren von Kubel ist einfacher und giebt etwas constantere Zah-

Digitized by Google

len[1]), dagegen ist beim Schulzeschen Verfahren die Mineralisierung der organischen Substanzen eine vollständigere.

a) In saurer Lösung. Nach Kubel werden 100 cc des zu untersuchenden Wassers, welche am besten in Meßkölbchen abgemessen werden, mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. zu 3 Vol.) und mit 10 cc oder soviel $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung (vergl. unter Lösungen Nr. 22 am Schluß) versetzt, daß das Wasser auch nach dem Kochen noch stark rot gefärbt ist. Dieses wird sodann erhitzt und vom Beginn des Kochens an gerechnet noch genau 10 Minuten lang gekocht. Darauf giebt man 10 cc bzw. eine gleiche Anzahl cc einer $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung (vergl. unter Lösungen am Schluß Nr. 22) zu, läßt einige Minuten stehen, bis sich die ausgeschiedenen Flocken von Manganoxyduloxyd gelöst haben und titriert solange mit $^1/_{100}$ Normal-Chamäleon, bis eine schwache Rötung auftritt. Die Gesamtzahl der verbrauchten cc $^1/_{100}$ Normal-Chamäleon weniger 10 cc — oder wenn 10 cc $^1/_{100}$ Normal-Chamäleon nicht genau 10 cc $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure entsprechen — weniger der Anzahl cc $^1/_{100}$ Normal-Chamäleon, welche 10 cc $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure entsprechen, ist die Zahl der für 100 cc Wasser verbrauchten cc Chamäleonlösung.

b) In alkalischer Lösung. Bei dem Verfahren von Schulze werden 100 cc Wasser mit $^1/_2$ cc Natronlauge (1 Teil reinstes Natriumhydroxyd in 2 Teilen Wasser), sodann mit 10 cc oder soviel $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung versetzt, daß das Wasser auch beim Kochen noch rot gefärbt ist. Das Kochen erfolgt in derselben Weise wie vorhin. Die gekochte Flüssigkeit läßt man auf 50—60° C. erkalten, fügt 5 cc verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und 10 cc bzw. eine gleiche Anzahl cc $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure zu und titriert ebenfalls mit derselben Chamäleonlösung, bis wieder Rosafärbung eintritt.

Die Differenz aus der Gesamtzahl der cc Chamäleon weniger der Anzahl cc Chamäleon, welche 10 cc $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure entsprechen, giebt wieder die für 100 cc Wasser erforderliche Menge der $^1/_{100}$ Normal-Chamäleonlösung an. Diese Zahl mit 10 und 0,316 multipliziert, sagt dann, wie viel mg Kaliumpermanganat für 1 Liter des zu untersuchenden Wassers zur Oxydation der leicht zersetzlichen organischen Stoffe nötig sind. Dieselbe Zahl mit 10 und 0,08 multipliziert, ergiebt die Menge (in mg) des zur Oxydation der organischen Stoffe erforderlichen Sauerstoffes. Wenn man ferner mit Wood und Kubel annimmt, daß 1 Teil Kaliumpermanganat 5 Teilen organischer Substanz entspricht, so ergiebt die gefundene Menge Kaliumpermanganat mit 5 multipliziert die Menge der organischen Substanz.

Die letztere Annahme ist willkührlich; aber auch die ersten beiden Ausdrucksweisen geben uns keinen Aufschluß über die Beschaffenheit und Natur der organischen Stoffe in dem Wasser. Immerhin gewinnt man auf diese einen relativen Anhaltepunkt über die größere oder geringere Menge von organischer Substanz in demselben.

Über die Einstellung der beiden, zweckmäßig im Dunkeln aufzubewahrenden Lösungen vergl. unter „Lösungen" No. 22 im Anhang.

---

[1]) Bei stark Kochsalz-haltigen Wässern kann die Kubel'sche Methode in Folge der Chlorabscheidung leicht unrichtige d. h. zu hohe Resultate liefern.

Digitized by Google

3. Bestimmung der Salpetersäure.

a) Qualitativer Nachweis.

Der qualitative Nachweis geschieht am besten in folgender Weise: Man stellt sich eine Lösung von Diphenylamin dadurch her, daß man 2 g Diphenylamin in 20 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) löst und diese Lösung mit reiner concentrierter Schwefelsäure auf 100 cc auffüllt. Nach dem Erkalten ist die Lösung für den Gebrauch fertig. Etwa 2 cc derselben werden in ein kleines, reines Schälchen gegeben und in dasselbe etwa $^1/_2$ cc des zu prüfenden Wassers tropfenweise zufließen gelassen, ohne umzurühren. Ist Salpetersäure im Wasser enthalten, so bilden sich sofort oder nach kurzer Zeit blaue Streifen oder Strahlen; erscheinen solche nach 2—3 Minuten nicht, so rühre man um und eine jetzt eintretende Färbung, die nur schwach sein wird, zeigt immer noch Spuren an. Es ist notwendig, dieselbe Reaktion mit salpetersäurefreiem, destilliertem Wasser nebenher zu machen, welches man sich herstellt, indem man destilliertes Wasser nochmals mit etwas Kalilauge destilliert.

b) Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure geschieht am einfachsten α) nach der Reduktions-Methode (nach Harcourt-Siewert mit Modifikation vom Verf. vergl. auch Nachträge).

1 Liter des zu untersuchenden Wassers wird in einer Schale rasch über freier Flamme bis auf etwa 50 cc eingedampft. Diese werden in einen Kochkolben von ca. 500—600 cc Inhalt gegeben, die Schale noch mehrmals nachgespült, sodaß die ganze Menge des Wassers etwa 100 cc ausmacht. Dazu fügt man 1 Stange (etwa 15 g) reinsten Kalihydrates, 75 cc Spiritus (etwa 90 %ig) und je 6 bis 8 g Zink- und Eisenstaub. Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen, in dessen Durchbohrung sich eine umgebogene Kugelröhre als Ableitungsröhre befindet (wie bei der Ammoniakdestillation S. 159). Die Ableitungsröhre trägt noch ein Verbindungsstück zu einer Peligot'schen Vorlage, in welche 20 cc einer $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure gegeben sind.

Man verfährt nun weiter, wie S. 159 angegeben ist und titriert mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge.

Die verbrauchte Anzahl cc der Natronlauge von 20 abgezogen, ergiebt die Anzahl cc $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, welche der aus dem Wasser entwickelten Menge Ammoniak entspricht, und diese Zahl der verbrauchten cc $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, mit 5,4 multipliziert, giebt die Menge Salpetersäure in Milligramm an, welche in 1 Liter Wasser enthalten ist.

β) Überführung in Stickoxydgas. Nach Schulze-Tiemann bestimmt man die Salpetersäure im Wasser, indem man dieselbe unter Einwirkung von Salzsäure und Eisenchlorür zu Stickoxyd reduziert und das Volumen desselben mißt. Zur Ausführung kann der Wagner'sche Apparat S. 158 dienen. Tiemann[2]) hat zu dieser Bestimmung genannten Apparat

[2]) Tiemann und Gärtner, Untersuchung des Wassers 1889. S. 170.

Digitized by Google

insofern abgeändert, daß er anstatt der Trichterröhre eine gebogene Glasröhre anwendet, welche durch Kautschukschlauch mit einer zweiten geraden Glasröhre verbunden ist.

100 bis 300 cc des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale vorsichtig bis zu etwa 50 cc eingedampft und diese zusammen mit den etwa durch Kochen abgeschiedenen Erdalkalimetallcarbonaten in das Kölbchen a (Fig. 17a, S. 158) gespült.

Nitrate gehen in den beim Kochen sich bildenden Niederschlag nicht über, es genügt also, wenn man die Schale einige Male mit wenig heißem destillierten Wasser auswäscht.

Man verschließt das Kölbchen mit dem doppelt durchbohrten, mit Trichter- und Gasableitungsröhre versehenen Stöpsel, läßt durch die Trichterröhre etwas destilliertes Wasser laufen und schließt den Hahn der Trichterröhre in der Weise, daß der untere Teil der letzteren bis zum Hahn vollständig mit Wasser gefüllt ist. Alsdann kocht man bei offener Gasleitungsröhre das zu prüfende Wasser in dem Kochkölbchen noch weiter ein und bringt in die Glaswanne d verdünnte Natronlauge, so daß die aus dem Rohre entweichenden Wasserdämpfe durch die alkalische Flüssigkeit streichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei c mit den Fingern zusammen. Sobald durch Kochen die Luft vollständig entfernt worden ist, steigt die Natronlauge schnell wie in ein Vakuum zurück und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Man kocht noch weiter das Wasser bis auf etwa 10 cc ein, bringt sodann eine der Meßröhren über das Ende des Entwickelungsrohres und läßt nun durch den Scheidetrichter etwa 20 cc einer nahezu gesättigten Eisenchlorürlösung, sodann zweimal etwas Salzsäure einfließen, jedoch stets mit der Vorsicht, daß das Trichterrohr nicht vollständig leer läuft. Man kocht so lange weiter, bis sich das Gasvolumen in der Meßröhre nicht mehr vermehrt.

Es kommt zuweilen vor, daß im Verlauf des Versuches die Entwickelung von Stickoxyd nachläßt, obschon die Farbe der Eisenchlorürlösung auf die Anwesenheit noch erheblicher Mengen dieses Gases in dem Zersetzungskolben hindeutet. Durch einen kleinen Kunstgriff ist die vollständige Austreibung des Stickoxyds unter allen Umständen ohne Schwierigkeit zu erreichen. Der Kunstgriff besteht darin, daß man die Operation unterbricht, wenn noch spärlich Gas entwickelt wird, indem man bei c einen Quetschhahn anlegt, die Flamme beseitigt und den Kolben erkalten läßt. Durch Verringerung des Druckes im Innern des Kolbens wird das in der Flüssigkeit noch gelöste Stickoxydgas frei und läßt sich dann durch erneutes Kochen leicht in die Meßröhre überführen.

Nach dem vollständigen Übertreiben des Stickoxyds wird die Meßröhre in den hohen Glascylinder Fig. 17b, S. 158 gebracht, welcher so weit mit kaltem Wasser, am besten von 15—18° C. gefüllt ist, daß sie darin vollständig untergetaucht werden kann.

Nach 15—20 Minuten prüft man die Temperatur des in dem Cylinder befindlichen Wassers mittelst eines empfindlichen Thermometers und notiert den Barometerstand. Darauf ergreift man die graduierte Röhre am oberen Ende mit einem Papier- oder Zeugstreifen, um jede Erwärmung

Digitized by Google

derselben durch direkte Berührung mit der Hand zu vermeiden, zieht sie senkrecht so weit aus dem Wasser, daß die Flüssigkeit innerhalb und außerhalb der Röhre genau dasselbe Niveau hat und liest das Volumen des Gases ab. Dasselbe wird nach folgender Formel auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reduziert:

$$V_1 = \frac{V \cdot (B - f) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)},$$

wobei V_1 das Volum bei 0° C. und 760 mm Barometerstand, V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers in Graden der Centesimalskala und f die von der letzteren abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern bezeichnet.

Die folgende Tabelle giebt die Tensionen des Wasserdampfes an, welche den in Frage kommenden Temperaturen entsprechen:

Temperatur = t	Tension = f	Temperatur = t	Tension = f
10° C.	9,2 mm	17° C.	14,4 mm
11° „	9,8 „	18° „	15,3 „
12° „	10,5 „	19° „	16,3 „
13° „	11,2 „	20° „	17,4 „
14° „	11,9 „	21° „	18,5 „
15° „	12,7 „	22° „	19,7 „
16° „	13,5 „	23° „	20,9 „

Multipliziert man die durch V_1 ausgedrückten Kubikcentimeter Stickoxyd mit 2,413, so erhält man die denselben entsprechenden Milligramme Salpetersäure (N_2O_5) für die angewendete Menge Wasser.

Bei dieser Methode ist es für das Gelingen des Versuches durchaus notwendig, daß jede Spur von Luft durch Kochen der Flüssigkeit aus dem Apparat verdrängt ist; auch darf die zur Zersetzung angewendete Flüssigkeitsmenge keine zu große sein, da wenig Stickoxyd sonst nur schwierig vollständig auszutreiben ist.

Um die Salzsäure luftfrei zu machen, erhitzt man dieselbe vor dem Versuch einige Zeit zum Sieden.

4. Bestimmung der salpetrigen Säure.

a) Qualitativer Nachweis.

Für gewöhnlich beschränkt man sich bei der Wasseranalyse auf den qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure. Derselbe geschieht am besten in folgender Weise:

Etwa 100 cc Wasser in einem hohen Glascylinder werden mit 1—2 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und dann mit 1 cc einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Metaphenylendiamin (5 g Metaphenylendiamin mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und auf 1 Liter gefüllt) versetzt; je nachdem wenig oder viel salpetrige Säure vorhanden, entsteht eine gelbe bis gelbbraune selbst rötliche Färbung eines Azofarbstoffes (Triamidoazobenzol, Bismarckbraun). Die Reaktion ist in der vorgeschriebenen Weise

Digitized by Google

d. h. nach Ansäuern des Wassers mit Schwefelsäure weder gegen organische Substanzen noch gegen Ferrisalze (bis 10—20 mg pro 1 l) empfindlich; bedingen dieselben jedoch eine Färbung des Wassers, so thut man gut, diese durch Hinzufügen von etwas Natriumhydrat und Natriumcarbonat (bei harten Wässern) oder durch einige Tropfen Alaunlösung (bei weichen Wässern) wegzuschaffen; die Niederschläge enthalten die färbenden Substanzen. Eine andere, vielfach übliche Methode ist folgende: In 50—100 cc Wasser werden einige kleine Körnchen Jodkalium gelöst, etwa 1 cc frisch bereiteter Stärkelösung und dann 1—2 cc verdünnter Schwefelsäure zugefügt: entsteht sogleich eine stark blaue Färbung von Jodstärke, so ist sehr viel, tritt die Färbung erst nach einigen Minuten und schwach auf, so ist sehr wenig salpetrige Säure im Wasser. Zwischenstufungen der Färbung lassen das Mehr oder Weniger von salpetriger Säure im Wasser leicht erkennen.

An Stelle von Jodkalium und Stärkelösung kann man auch die bekannte „Zinkjodidstärkelösung" anwenden (vergl. unter Lösungen No. 24 am Schluß).

Zu dieser Reaktion ist zu bemerken, daß dieselbe durch organische Substanz und Ferrisalze beeinflußt wird, daß ferner eine später (nach etwa 5 Minuten und mehr) eintretende Reaktion auch durch Bakterien hervorgerufen werden kann. Der Einwurf Kämmerer's, daß anstatt Schwefelsäure Essigsäure zur Ansäuerung angewendet werden müßte, hat sich nach Versuchen von mehreren Seiten als nicht zutreffend erwiesen.

b) Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure wird meistens α) kolorimetrisch ausgeführt. Man macht für den Zweck eine Normallösung von salpetriger Säure und vergleicht die Färbung dieser durch Zinkjodidstärke oder Metaphenylendiamin mit der des betreffenden, in derselben Weise behandelten Wassers.

Die Normallösung von salpetriger Säure wird in der Weise dargestellt, daß man 0,4053 g salpetrigsaures Silber (erhalten durch Vermischen von heißen conc. Lösungen von salpetersaurem Silber und salpetrigsaurem Kalium, rasches Auswaschen und Trocknen des Niederschlages, auch Umkrystallisieren desselben aus heißem Wasser) in ausgekochtem Wasser löst, 1 g Chlornatrium zusetzt und auf 1 l auffüllt. Von dieser Normallösung werden 100 cc auf 1 l verdünnt; hiervon ist 1 cc = 0,01 mg salpetriger Säure (N_2O_3).

Man stellt sich eine Skala her, indem man in 100 cc-Kölbchen 0,25, 0,5, 1,0, 1,25 ꝛc. cc vorstehender Lösung von salpetrigsaurem Silber giebt, mit Wasser verdünnt, je 1 cc vorstehender Lösung von Metaphenylendiamin zusetzt und mit Wasser bis zur Marke auffüllt. Die Flüssigkeiten bringt man in 30 cm hohe, möglichst gleiche und ca. 2,5 cm weite Cylinder aus weißem Glas mit flachem Boden, stellt letztere neben einander auf eine weiße Unterlage und bemerkt auf jedem Cylinder den Gehalt. Die Reaktion (Bildung des Azofarbstoffs Triamidoazobenzol = Bismarckbraun) tritt nach 20 Minuten ein und hält sich bei verschlossenen Röhren 24 Stunden. In 16—18 cm hohen Schichten einer wässerigen

Digitized by Google

Lösung unterscheidet das Auge am leichtesten diejenigen Farbentöne, welche durch 0,003—0,030 mg N_2O_3 in 100 cc Wasser hervorgerufen werden.

Alsdann werden 100 cc des betreffenden Wassers mit 1 cc Schwefelsäure (1 : 3) verdünnt, mit 1 cc Metaphenylendiamin versetzt und die entstehende Färbung mit den Farbentönen, die in den Flüssigkeiten von bekanntem Gehalt entstanden sind, verglichen. Ist der in dem zu untersuchenden Wasser entstehende Farbenton zu intensiv (z. B. gleich anfangs rot), so wird das Wasser entsprechend um die Hälfte bis 10 mal verdünnt.

Angenommen, 25 cc des zu untersuchenden Wassers zu 100 cc mit destilliertem, salpetrigsäurefreiem Wasser verdünnt, habe dieselbe Farbenintensität, wie ein Wasser der Farbenskala mit 1,25 cc = 0,0125 mg N_2O_3, so ist der Gehalt des betreffenden Wassers an salpetriger Säure pro 100 cc = 0,0125 × 4 = 0,05 mg, also pro 1 l = 0,05 × 10 = 0,5 mg.

Sind die zu untersuchenden Wässer gefärbt, so werden dieselben wie umstehend vorher entfärbt, nämlich harte Wässer durch Zusatz von Sodalösung (1:3) und Natronlauge (1 : 2), weiche Wässer durch Zusatz von einigen Tropfen Alaunlösung (1 : 10). Man mißt z. B. etwa 285 cc des Wassers ab, setzt 10 cc Sodalösung und 5 cc Natronlauge zu, mischt, läßt absitzen, filtriert bis zur Marke in ein 100 cc-Kölbchen, in welchem sich 5 cc Schwefelsäure (1 : 2) befinden. Der Inhalt des Kölbchens entspricht also 90 cc (genau 90,25) des unverdünnten Wassers. Man füllt in den Cylinder um, giebt 1 cc Metaphenylendiaminlösung zu, schüttelt durch und vergleicht die auftretende Farbe mit der Skala wie sonst.

Ist das Wasser selbst nach dem Fällen noch schwach gefärbt, so vergleicht man vor dem Zusatz von Metaphenylendiamin den Farbenton mit dem der Skala und notiert denselben, z. B. 0,0025, wenn der natürliche Farbenton des Wassers gleich dem ist, den ein Wasser mit 0,0025 mg N_2O_3 pro 100 cc zeigt. Dann giebt man 1 cc Metaphenylendiamin zu, schüttelt durch und vergleicht wieder mit der Farbenskala. Angenommen, der jetzige Farbenton stimmt mit dem eines Wassers überein, welches 0,03 mg N_2O_3 pro 100 cc enthält, so ist der Gehalt des Wassers an salpetriger Säure pro 1 l = $(0{,}03 - 0{,}0025) \times \frac{1000}{90} = 0{,}305$ mg.

Statt des Metaphenylendiamin wird auch wohl nach Trommsdorff's Vorschlag Zinkjodidstärkelösung (vergl. Lösungen Nr. 24 am Schluß) angewendet. Diese zeigt noch 0,01 mg N_2O_3 pro 100 cc als Minimum an; bei einem höheren Gehalt als 0,04 mg N_2O_3 pro 100 cc muß entsprechend verdünnt werden.

Das Metaphenylendiamin zeigt nach Tiemann noch 0,003 mg N_2O_3 als Minimum an; bei mehr als 0,030 mg N_2O_3 muß hier entsprechend verdünnt werden. Die Färbungsunterschiede machen sich noch bei einem Mehr- oder Mindergehalt von 0,002 mg N_2O_3 geltend.

β) Bei farblosen, nur wenig organische Stoffe enthaltenden Wässern mit ziemlich viel salpetriger Säure kann man nach Kubel die salpetrige Säure auch durch $^1/_{100}$ Chamäleonlösung (0,315 g pro 1 l) titrieren. Man bereitet zu dem Zweck $^1/_{100}$ Chamäleonlösung wie oben, ferner $^2/_{100}$ Eisenammonsulfatlösung (1,9604 × 2 = 3,9208 g pro 1 l Wasser), von welcher

Digitized by Google

bei genauer Einstellung 10 cc = 10 cc $^1/_{100}$ Chamäleonlösung entsprechen; 1 cc der letzteren entspricht 0,19 mg salpetriger Säure.

100 cc des zu prüfenden nitrithaltigen Wassers werden mit einem Überschuß von $^1/_{100}$ Chamäleonlösung (5, 10 cc 2c.) versetzt und mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert. Darauf setzt man ebensoviel oder die der Anzahl cc der zugesetzten Chamäleonlösung entsprechende Anzahl cc Eisenammonsulfatlösung zu und titriert mit Chamäleon zurück bis zu eben eintretender Rotfärbung.

Zieht man von der Gesamtmenge der verbrauchten cc Chamäleonlösung die zur Oxydation der hinzugesetzten Eisenammonsulfatlösung erforderlichen cc dieser Lösung ab, und multipliziert die Differenz in cc mit 0,19, so erhält man die in 100 cc Wasser enthaltenen Milligramm salpetrige Säure.

Sind von der Chamäleonlösung im ganzen verbraucht 10 + 2,4 cc und entsprechen 10 cc der Eisenammonsulfatlösung = 9,9 cc Chamäleonlösung, so sind:

10 + 2,4 = 12,4 — 9,9 = 2,5 cc $^1/_{100}$ Chamäleonlösung zur Oxydation der salpetrigen Säure verwendet, also in 100 cc Wasser 2,5 × 0,19 = 0,475 mg, oder in 1 l Wasser 0,475 × 10 = 4,75 mg N_2O_3 vorhanden.

5. Nachweis des Ammoniaks.

Dasselbe wird gewöhnlich ebenfalls nur qualitativ nachgewiesen und genügt eine Schätzung nach der bei folgender Reaktion eintretenden Färbung.

Etwa 100 cc Wasser werden mit ca. $^1/_2$ cc Natriumhydrat und 1 cc Natriumcarbonat versetzt, der Niederschlag in einer Ammoniak-freien Luft absitzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit mit Neßler'schem Reagens — alkalischer Quecksilberjodidlösung — versetzt. Je nachdem eine schwach gelbe oder eine rotbraune Färbung oder gar ein rotbrauner Niederschlag entsteht, enthält das Wasser wenig oder viel Ammoniak. Über die Bereitung des Neßler'schen Reagenzes vergl. unter Lösungen Nr. 25 am Schluß.

Über die etwaige quantitative Bestimmung des Ammoniaks vergl. unter Schmutzwässer weiter unten.

6. Bestimmung des Chlors.

100 cc Wasser werden mit etwa 1 cc einer Lösung von neutralem Kaliumchromat versetzt und mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (salpetersaurem Silber) solange titriert, bis der anfangs weiße Niederschlag rötlich wird (durch Ausscheidung von chromsaurem Silber).

1 cc der $^1/_{10}$ Normalsilberlösung entspricht dann 0,00354 g Chlor oder 0,00584 g Chlornatrium.

Es ist nicht immer zutreffend, die Menge des gefundenen Chlors auf Chlornatrium zu berechnen, da dasselbe nicht selten auch als Chlorcalcium im Wasser enthalten sein kann.

Digitized by Google

7. Bestimmung der Schwefelsäure.

200 cc Wasser werden mit etwas Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt und dazu etwa 10—20 cc ebenfalls zum Kochen erhitzte Chlorbariumlösung gesetzt.

Nachdem das Kochen noch einige Minuten fortgesetzt wurde, läßt man den Niederschlag an einem warmen Orte, etwa auf dem Wasserbade absitzen und filtriert durch ein schwedisches Filter. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, in einem gewogenen Platintiegel verascht, geglüht und gewogen. Aus dem Gewicht des schwefelsauren Bariums wird durch Multiplikation mit 0,343 die Menge der Schwefelsäure gefunden.

8. Bestimmung von Eisen, Thonerde, Kalk und Magnesia.

Enthält das Wasser etwas größere Mengen von humussaurem Eisen oder Thonerde, was leicht schon an der Farbe oder an dem Geschmack des Wassers erkennbar ist, so dampft man eine größere Menge Wasser, etwa $^1/_2$ oder 1 Liter mit etwas Salzsäure unter Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kaliums auf ca. 100 cc ein, fügt Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit eben schwach alkalisch ist und erhitzt so lange zum Kochen, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr wahrnehmbar ist. Den Niederschlag filtriert man auf einem Filter von schwedischem Filtrierpapier ab, wäscht heiß aus, trocknet, glüht und wägt ihn als Eisenoxyd + Thonerde.

Das Filtrat oder, wenn der Abdampfrückstand beträchtlich ist, eine neue Portion Wasser von 200 cc, mit 10 cc Salzsäure angesäuert und wie oben von Eisen und Thonerde befreit, erhitzt man wieder zum beginnenden Kochen, fügt noch etwas Ammoniak und dann oxalsaures Ammon hinzu, erhält noch einige Zeit im Kochen und läßt den Niederschlag auf dem Wasserbade absitzen. Nach einigen Stunden filtriert man das oxalsaure Calcium ab, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet, verascht, glüht 10 Minuten im Gebläse, bis alles oxalsaure Calcium in Calciumoxyd übergeführt ist und wägt letzteres.

Das Filtrat vom Kalk dampft man, falls die Flüssigkeit durch das öftere Auswaschen sich stark vermehrt hat, etwas ein, läßt erkalten und fügt phosphorsaures Natrium und Ammoniak hinzu. Nach längerem, energischem Umrühren, eventuellem Reiben mit dem Glasstab an den Wänden des Glases entsteht meist ein körnig krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Magnesium, welcher, nachdem er mehrere Stunden gestanden und sich vollständig abgesetzt hat, durch ein Filter von schwedischem Filtrierpapier filtriert, getrocknet, im Platintiegel verascht, im Gebläse geglüht und nach dem Erkalten als pyrophosphorsaures Magnesium, $Mg_2P_2O_7$, gewogen wird. Das gefundene Gewicht, mit 0,36 multipliziert, ergiebt die entsprechende Menge Magnesia.

Digitized by Google

9. Bestimmung des Kalkes.

Eine andere sehr einfache Methode, den Kalk für sich zu bestimmen, ist folgende:

100 cc Wasser werden mit 25 cc (bei sehr harten Wässern mit 50 cc), $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäurelösung (6,3 g kristallisierte Oxalsäure in 1 Liter) und mit etwas Ammoniak versetzt, darauf zum Kochen erhitzt. Nach vollständigem Erkalten spült man das Ganze in ein 200 cc-Meßkölbchen (der Niederschlag braucht nicht ganz mit übergespült zu werden), füllt genau auf 200 cc auf und filtriert durch ein trocknes Filter in ein trocknes Glas, indem man das anfangs trüb durchlaufende Filtrat zurückgiebt. 100 cc des Filtrates werden sodann wieder erwärmt und mit $^1/_{10}$ Normal-Chamäleonlösung titriert, bis die Flüssigkeit schwach rot erscheint. Man zieht die verbrauchten cc Chamäleonlösung von 25 oder 50 ab, multipliziert den Rest mit 2 und sodann diese Zahl mit 0,0028 und 10, um so die in 1 Liter Wasser enthaltene Menge Kalk (Ca O) zu erfahren.

10. Bestimmung der Härte.

Die Härte eines Wassers hängt ab von dem Gehalte desselben an Kalk- und Magnesiasalzen. Will man dieselben nicht genau nach den oben beschriebenen Methoden bestimmen, so kann man sich der einfachen Methode der sogenannten Härtebestimmung bedienen, z. B. wenn es sich um die Beurteilung eines Wassers zum Zwecke der Kesselspeisung oder zu anderen technischen Zwecken handelt. Diese Methode beruht darauf, daß man dem zu untersuchenden Wasser Seifenlösung zusetzt, wodurch die fettsauren Alkalien sich mit den Kalk- und Magnesiasalzen zu unlöslichen fettsauren Kalk- und Magnesiasalzen und in die entsprechenden Salze der Alkalien umsetzen. Das Ende der Reaktion, also der Überschuß an Seifenlösung, wird an dem beim Schütteln erzeugten und dann bleibendem Schaum erkannt.

Es ist bekannt, daß hartes Wasser durch Kochen weicher wird, bzw. daß sich durch das Kochen Kalk- und Magnesiasalze und zwar nur die als doppeltkohlensaure Salze gelöst gewesenen kohlensauren Salze derselben abscheiden. Die Härte des ungekochten Wassers nennt man Gesamthärte, die durch Kochen abgeschiedenen Salze machen die vorübergehende oder temporäre Härte aus und die noch gelöst bleibenden Kalk- und Magnesiasalze (die Sulfate, Nitrate und Chloride derselben) bilden die bleibende oder permanente Härte.

a) Bestimmung der Gesamthärte.

Zunächst wird die zu benutzende Seifenlösung auf die Lösung eines Kalksalzes und zwar am besten auf eine bestimmte Gypslösung eingestellt. Diese bereitet man wie folgt:

Man stellt eine, entweder bei genau 14° C. oder eine bei genau 20° C. gesättigte Gypslösung her. Nimmt man von der ersteren 145 cc oder von der letzteren 142 cc und füllt diese mit destilliertem Wasser auf 1 l, so enthalten 100 cc dieser Lösung genau so viel Gyps, als 0,012 g Ca O

Digitized by Google

= 12 Härtegraden entsprechen. Die Seifenlösung soll so hergestellt werden, daß genau 45 cc derselben 100 cc der genannten Gypslösung, also 12 Härtegraden entsprechen. Über die Bereitung der Seifenlösung vergl. unter Lösungen No. 26 am Schluß.

Die Ausführung der Methode ist folgende:

100 cc des zu untersuchenden Wassers — oder wenn vorauszusetzen, daß das Wasser hart ist, 10 cc desselben — bringt man in ein Stöpselglas von 200 cc Inhalt, bei Verwendung von 10 cc hartem Wasser füllt man mit destilliertem Wasser bis zu einer bei 100 cc angebrachten Marke auf. Zu diesen 100 cc läßt man, anfangs reichlich, später nur je 1 cc oder $^1/_2$ cc, zuletzt nur tropfenweise von der Seifenlösung zufließen, bis nach kräftigem Schütteln (von oben nach unten) ein dichter zarter Schaum entsteht, welcher sich, ohne wieder zusammenzusinken, mindestens 5 Minuten lang wesentlich unverändert auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Der Verbrauch an Seifenlösung soll 45 cc nicht übersteigen und sich annähernd bei dieser Zahl halten. Hat man daher zu der Verdünnung eines als hart vermuteten Wassers weniger Seifenlösung verbraucht, so nimmt man, nach diesem Vorversuch, statt 10 cc etwa 20, 25 oder 50 cc Wasser und verdünnt dieselben mit der entsprechenden Menge destillierten Wassers auf 100 cc, so daß annähernd 45 cc Seifenlösung verbraucht werden. Die Anzahl der cc Seifenlösung werden sodann mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert und die entsprechenden Härtegrade aus nebenstehender Tabelle gesucht.

Man kann die Härtegrade auch aus dem gefundenen Kalk- und Magnesiagehalt berechnen, indem man die Magnesia durch Multiplikation mit 1,4 auf den Kalkwert umrechnet, zu dem Kalkgehalt addiert und jeden Teil Gesamt-Kalk pro 100000 Teile Wasser oder 1 mg pro 100 cc Wasser = 1 Härtegrad setzt; oder was dasselbe ist, indem man die pro 1 l gefundenen mg durch 10 dividiert; z. B. sind gefunden 121,4 mg CaO und 7,8 mg MgO pro 1 l, so betragen die Härtegrade des Wassers

$$\frac{121{,}4 + (7{,}8 \times 1{,}4)}{10} = \frac{132{,}3}{10} = 13{,}2 \text{ Grad.}$$

b) Bestimmung der bleibenden oder permanenten Härte.

300 oder 500 cc werden in einem geräumigen Kolben mindestens $^1/_2$ Stunde lang im Sieden erhalten, wobei das verdampfende Wasser öfters durch destilliertes ersetzt wird. Nach dem Erkalten bringt man das gekochte Wasser in einen 300 oder 500 cc fassenden Meßkolben, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gehörig um und filtriert durch ein trocknes Faltenfilter. 100 cc des Filtrates (bzw. 50 cc zu 100 cc verdünnt) titriert man wie oben mit der Seifenlösung.

Die in nebenstehender Tabelle angegebenen Härtegrade sind deutsche und geben ebensoviel Teile Calciumoxyd in 100000 Teilen Wasser an. In Frankreich versteht man unter Härtegraden Einheiten Calciumcarbonat in 100000 Teilen Wasser; die französischen Härtegrade lassen sich durch Multiplikation mit 0,56 in deutsche umrechnen.

Digitized by Google

cc Seifenlösung	Härtegrade	Differenz	cc Seifenlösung	Härtegrade	Differenz
1,4	0	—	24	5,87	0,27
2	0,15	0,15	25	6,15	0,28
3	0,40	0,25	26	6,43	0,28
4	0,65	0,25	27	6,71	0,28
5	0,90	0,25	28	6,99	0,28
6	1,15	0,25	29	7,27	0,28
7	1,40	0,25	30	7,55	0,28
8	1,65	0,25	31	7,83	0,28
9	1,90	0,26	32	8,12	0,29
10	2,16	0,26	33	8,41	0,29
11	2,42	0,26	34	8,70	0,29
12	2,68	0,26	35	8,99	0,29
13	2,94	0,26	36	9,28	0,29
14	3,20	0,26	37	9,57	0,29
15	3,46	0,26	38	9,87	0,30
16	3,72	0,26	39	10,17	0,30
17	3,98	0,27	40	10,47	0,30
18	4,25	0,27	41	10,77	0,30
19	4,52	0,27	42	11,07	0,30
20	4,79	0,27	43	11,38	0,31
21	5,06	0,27	44	11,69	0,31
22	5,33	0,27	45	12,00	0,31
23	5,60	0,27			

11. Bestimmung der Gesamt-Kohlensäure.

Um die Gesamt-Kohlensäure, also die freie, halbgebundene und an Basen gebundene Kohlensäure zu bestimmen, setzt man dem zu untersuchenden Wasser filtriertes Kalkwasser zu, sammelt nach mindestens 24 stündigem Absetzen die entstehenden Niederschläge und macht aus ihnen mittelst Salzsäure die Kohlensäure wieder frei, um sie in einem Liebig'schen oder Geißler'schen Kaliapparat (über Anordnung des Apparates siehe S. 580 Anm.) aufzufangen und zu wägen. Enthält ein Wasser Alkalicarbonate, so setzt man zweckmäßig etwas Calciumchlorid hinzu. Bei reinen Wässern kann man den Niederschlag von Calciumcarbonat abfiltrieren, schnell mit kochendem Wasser auswaschen, in Essigsäure lösen, die essigsaure Lösung mit oxalsaurem Ammon fällen und aus der gewogenen Menge von Kalk (CaO) durch Multiplikation mit 0,785 die Kohlensäure berechnen.

Am besten verfährt man jedoch so: 250 cc des zu untersuchenden und in einen $^1/_2$ l-Kochkolben gebrachten Wassers werden mit 250 cc gesättigtem und filtriertem Kalkwasser, dem man etwas Calciumchlorid zugesetzt hat, versetzt. Das gesättigte Kalkwasser stellt man so her, daß man reinen gebrannten Kalk auf dem Wasserbade löscht und die Kalkmilch mit kaltem Wasser verdünnt, so daß noch ungelöstes Calciumhydroxyd zurückbleibt. Dieses Kalkwasser filtriert man durch ein Faltenfilter direkt in den 500 cc-Kolben bis zur Marke. Nach öfterem Umschütteln läßt man stehen, bis der Niederschlag sich körnig abgeschieden hat, filtriert dann rasch durch ein Faltenfilter, giebt dieses, ohne auszuwaschen, in den Kolben zurück

Digitized by Google

und schaltet letzteren in den vorher, bis auf den Kolben zusammengestellten Kohlensäurebestimmungsapparat ein. Durch Zugabe von Salzsäure wird die Kohlensäure frei gemacht, in einem Liebig'schen Kaliapparat aufgefangen und gewogen.

Anm. Den Apparat zur Kohlensäurebestimmung stellt man sich in derselben Weise wie bei einer Elementaranalyse zusammen. Der Kolben, in welchem die Zersetzung des Calciumcarbonats stattfindet, trägt doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. In der einen Bohrung steckt ein kugelförmiges Trichterrohr für die Salzsäure. Letzteres ist wieder mit einem rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen verschlossen und dieses mittelst Gummischlauch mit einem Kaliapparat in Verbindung gesetzt, um beim Durchleiten von Luft die Kohlensäure der letzteren zu absorbieren. In der zweiten Bohrung steckt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, an welches sich U-Röhren: 1. mit wenig Chlorcalcium, bloß im Bug, 2. mit Chlorcalcium gefüllt, 3. mit Kupfervitriolbimstein, 4. wieder mit Chlorcalcium gefüllt, anschließen. Nr. 1 hält die sich beim Versuch entwickelnden und sich wieder verdichtenden Wasserdämpfe zurück, Nr. 2 und 4 absorbieren noch die letzten Reste Wasser, Nr. 3 hält etwa entbundenes Salzsäuregas zurück. Das wasserfreie Calciumchlorid erhält man beim Glühen am leichtesten neutral, wenn man der einzudampfenden Chlorcalciumlösung etwas Salmiak hinzufügt. Kupfervitriolbimstein bereitet man, indem man Bimsteinstückchen in einer conc. Kupfersulfatlösung bis zum völligen Austreiben der Luft kocht, dann trocknet und schließlich bis zur Entwässerung des aufgesogenen Kupfervitriols erhitzt.

An U-Röhre 4 schließt sich der zum Auffangen der zu bestimmenden Kohlensäure dienende Kaliapparat, an diesen eine Waschflasche mit conc. Schwefelsäure, welche mit einem Aspirator in Verbindung steht.

12. Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Sehr einfach und annähernd genau lassen sich diese bestimmen, wenn man von dem Filtrat, welches man nach Ausfällung sämtlicher Kohlensäure mit Kalkwasser nach dem vorhergehenden Verfahren erhalten hat, einen aliquoten Teil, etwa 50 oder 100 cc, herausnimmt und mit einer besonders eingestellten Oxalsäurelösung titriert. In diesem Falle muß natürlich die dem zu untersuchenden Wasser zugesetzte Kalklösung ebenfalls titriert sein, um zu wissen, wieviel Calciumhydroxyd in den 250 cc Kalkwasser enthalten sind. Die Differenz der beiden Titrationen giebt die Menge des durch Kohlensäure ausgefällten Calciumhydroxydes und somit die Menge der freien und halbgebundenen Kohlensäure an. Stellt man die Oxalsäurelösung so ein, daß man 2,8636 g krystallisierte trockene Oxalsäure in 1 l löst, so entspricht jedem cc der Oxalsäurelösung 1 mg Kohlensäure, und die Differenz der beiden Titrationen des Kalkwassers vor der Zugabe und nach der Filtration, in cc ausgedrückt, giebt auch gleich die mg Kohlensäure an. Als Indikator läßt sich am besten Phenolphtalein anwenden.

Eine andere ebenfalls sehr einfache und der vorhergehenden analoge Methode ist die von v. Pettenkofer.

Zu dem zu untersuchenden Wasser wird eine bestimmte Menge Barytwasser, welches man mit der oben angegebenen Lösung von Oxalsäure eingestellt hat, zugegeben, umgeschüttelt und nun wieder mit Oxalsäure die übriggebliebene, von Kohlensäure nicht gebundene Menge des Barytwassers

Digitized by Google

zurücktitriert. Die Differenz der verbrauchten cc Oxalsäure ergiebt dann die Menge freie und halbgebundene Kohlensäure in mg.

Bei dieser Reaktion ist folgendes zu berücksichtigen: Die in einem Wasser etwa vorhandenen Alkalicarbonate setzen sich beim Titrieren mit Oxalsäure leicht in Alkalioxalate und statt in einfach kohlensaures Barium in saures kohlensaures Barium um, wodurch man zuviel halbgebundene Kohlensäure finden würde. Um dies zu vermeiden, giebt man vor dem Zusatz von Barytwasser etwas Bariumchlorid hinzu, welches sich mit den Alkalicarbonaten in Alkalichlorid und Bariumcarbonat umsetzt. Sind ferner verhältnismäßig größere Mengen Magnesiumcarbonat im Wasser enthalten, so setzt sich Bariumhydroxyd mit demselben in Bariumcarbonat und unlösliches Magnesiumhydroxyd um, welcher Umstand ebenfalls eine größere Menge freie und halbgebundene Kohlensäure finden ließe; um daher die Abscheidung des Magnesiumhydroxydes zu verhindern, setzt man nach v. Pettenkofer gesättigte Ammoniumchloridlösung zu. Diese gesättigte Ammoniumchloridlösung hält aber, wie Wolffhügel nachgewiesen hat, etwas Calciumcarbonat in Lösung, während andererseits, wie Trillich[3]) gefunden, die von Wolffhügel vorgeschlagene, verdünntere Ammoniumchloridlösung die Fällung des Magnesiumhydroxydes nicht verhindert. Trillich schlägt daher vor, den Zusatz der Ammoniumchloridlösung ganz wegfallen zu lassen, den Magnesiagehalt des Wassers gewichtsanalytisch zu bestimmen und die dem Magnesiumoxyd entsprechende Menge Kohlensäure von der bei dem Verfahren erhaltenen Menge Kohlensäure abzuziehen.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 100 cc des zu untersuchenden Wassers werden in einem gut verschließbaren Kolben von 200 cc Inhalt mit 5 cc Bariumchloridlösung 1:10 und 45 cc titriertem Barytwasser versetzt, gut durchgeschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Von der klaren überstehenden Flüssigkeit pipettiert man zweimal 50 cc ab und titriert diese mit obiger Oxalsäurelösung (2,8636 g im Liter) unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator. Die gefundene, auf 150 cc berechnete Anzahl cc verbrauchter Oxalsäurelösung von der zur Titration von 45 cc Barytwasser verbrauchten Menge Oxalsäure abgezogen, giebt die im Wasser vorhandene Menge Kohlensäure in mg an; von dieser Menge wird die dem im Wasser enthaltenen Magnesiumoxyd entsprechende Menge Kohlensäure abgezogen.

Zur qualitativen Prüfung auf freie Kohlensäure löst man 1 Teil Rosolsäure in 500 Teilen 80%igen Weingeistes, versetzt mit etwas Ätzbaryt bis zur beginnenden rötlichen Färbung und verwendet von dieser Lösung etwa $^1/_2$ cc auf 50 cc des zu prüfenden Wassers. Bei Gegenwart von freier Kohlensäure wird die Flüssigkeit farblos oder gelblich, bei Gegenwart von nur doppeltkohlensauren Salzen bleibt sie rot.

13. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes.

Zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes sei das von L. W. Winkler[4]) empfohlene Verfahren hier beschrieben. Dasselbe zeichnet

[3]) Bericht über die 8te Versamml. bayr. Chemiker in Würzburg 1889 S. 36.
[4]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 21. 1888 S. 2843 u. 22. 1889 S. 1764.

Digitized by Google

und schaltet letzteren in den vorher, bis auf den Kolben zusammengestellten Kohlensäurebestimmungsapparat ein. Durch Zugabe von Salzsäure wird die Kohlensäure frei gemacht, in einem Liebig'schen Kaliapparat aufgefangen und gewogen.

Anm. Den Apparat zur Kohlensäurebestimmung stellt man sich in derselben Weise wie bei einer Elementaranalyse zusammen. Der Kolben, in welchem die Zersetzung des Calciumcarbonats stattfindet, trägt doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. In der einen Bohrung steckt ein kugelförmiges Trichterrohr für die Salzsäure. Letzteres ist wieder mit einem rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen verschlossen und dieses mittelst Gummischlauch mit einem Kaliapparat in Verbindung gesetzt, um beim Durchleiten von Luft die Kohlensäure der letzteren zu absorbieren. In der zweiten Bohrung steckt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, an welches sich U-Röhren: 1. mit wenig Chlorcalcium, bloß im Bug, 2. mit Chlorcalcium gefüllt, 3. mit Kupfervitriolbimstein, 4. wieder mit Chlorcalcium gefüllt, anschließen. Nr. 1 hält die sich beim Versuch entwickelnden und sich wieder verdichtenden Wasserdämpfe zurück, Nr. 2 und 4 absorbieren noch die letzten Reste Wasser, Nr. 3 hält etwa entbundenes Salzsäuregas zurück. Das wasserfreie Calciumchlorid erhält man beim Glühen am leichtesten neutral, wenn man der einzudampfenden Chlorcalciumlösung etwas Salmiak hinzufügt. Kupfervitriolbimstein bereitet man, indem man Bimsteinstückchen in einer conc. Kupfersulfatlösung bis zum völligen Austreiben der Luft kocht, dann trocknet und schließlich bis zur Entwässerung des aufgesogenen Kupfervitriols erhitzt.

An U-Röhre 4 schließt sich der zum Auffangen der zu bestimmenden Kohlensäure dienende Kaliapparat, an diesen eine Waschflasche mit conc. Schwefelsäure, welche mit einem Aspirator in Verbindung steht.

12. Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Sehr einfach und annähernd genau lassen sich diese bestimmen, wenn man von dem Filtrat, welches man nach Ausfällung sämtlicher Kohlensäure mit Kalkwasser nach dem vorhergehenden Verfahren erhalten hat, einen aliquoten Teil, etwa 50 oder 100 cc, herausnimmt und mit einer besonders eingestellten Oxalsäurelösung titriert. In diesem Falle muß natürlich die dem zu untersuchenden Wasser zugesetzte Kalklösung ebenfalls titriert sein, um zu wissen, wieviel Calciumhydroxyd in den 250 cc Kalkwasser enthalten sind. Die Differenz der beiden Titrationen giebt die Menge des durch Kohlensäure ausgefällten Calciumhydroxydes und somit die Menge der freien und halbgebundenen Kohlensäure an. Stellt man die Oxalsäurelösung so ein, daß man 2,8636 g krystallisierte trockene Oxalsäure in 1 l löst, so entspricht jedem cc der Oxalsäurelösung 1 mg Kohlensäure, und die Differenz der beiden Titrationen des Kalkwassers vor der Zugabe und nach der Filtration, in cc ausgedrückt, giebt auch gleich die mg Kohlensäure an. Als Indikator läßt sich am besten Phenolphtaleïn anwenden.

Eine andere ebenfalls sehr einfache und der vorhergehenden analoge Methode ist die von v. Pettenkofer.

Zu dem zu untersuchenden Wasser wird eine bestimmte Menge Barytwasser, welches man mit der oben angegebenen Lösung von Oxalsäure eingestellt hat, zugegeben, umgeschüttelt und nun wieder mit Oxalsäure die übriggebliebene, von Kohlensäure nicht gebundene Menge des Barytwassers

Digitized by Google

zurücktitriert. Die Differenz der verbrauchten cc Oxalsäure ergiebt dann die Menge freie und halbgebundene Kohlensäure in mg.

Bei dieser Reaktion ist folgendes zu berücksichtigen: Die in einem Wasser etwa vorhandenen Alkalicarbonate setzen sich beim Titrieren mit Oxalsäure leicht in Alkalioxalate und statt in einfach kohlensaures Barium in saures kohlensaures Barium um, wodurch man zuviel halbgebundene Kohlensäure finden würde. Um dies zu vermeiden, giebt man vor dem Zusatz von Barytwasser etwas Bariumchlorid hinzu, welches sich mit den Alkalicarbonaten in Alkalichlorid und Bariumcarbonat umsetzt. Sind ferner verhältnismäßig größere Mengen Magnesiumcarbonat im Wasser enthalten, so setzt sich Bariumhydroxyd mit demselben in Bariumcarbonat und unlösliches Magnesiumhydroxyd um, welcher Umstand ebenfalls eine größere Menge freie und halbgebundene Kohlensäure finden ließe; um daher die Abscheidung des Magnesiumhydroxydes zu verhindern, setzt man nach v. Pettenkofer gesättigte Ammoniumchloridlösung zu. Diese gesättigte Ammoniumchloridlösung hält aber, wie Wolffhügel nachgewiesen hat, etwas Calciumcarbonat in Lösung, während andererseits, wie Trillich[3]) gefunden, die von Wolffhügel vorgeschlagene, verdünntere Ammoniumchloridlösung die Fällung des Magnesiumhydroxydes nicht verhindert. Trillich schlägt daher vor, den Zusatz der Ammoniumchloridlösung ganz wegfallen zu lassen, den Magnesiagehalt des Wassers gewichtsanalytisch zu bestimmen und die dem Magnesiumoxyd entsprechende Menge Kohlensäure von der bei dem Verfahren erhaltenen Menge Kohlensäure abzuziehen.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 100 cc des zu untersuchenden Wassers werden in einem gut verschließbaren Kolben von 200 cc Inhalt mit 5 cc Bariumchloridlösung 1:10 und 45 cc titriertem Barytwasser versetzt, gut durchgeschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Von der klaren überstehenden Flüssigkeit pipettiert man zweimal 50 cc ab und titriert diese mit obiger Oxalsäurelösung (2,8636 g im Liter) unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator. Die gefundene, auf 150 cc berechnete Anzahl cc verbrauchter Oxalsäurelösung von der zur Titration von 45 cc Barytwasser verbrauchten Menge Oxalsäure abgezogen, giebt die im Wasser vorhandene Menge Kohlensäure in mg an; von dieser Menge wird die dem im Wasser enthaltenen Magnesiumoxyd entsprechende Menge Kohlensäure abgezogen.

Zur qualitativen Prüfung auf freie Kohlensäure löst man 1 Teil Rosolsäure in 500 Teilen 80%igen Weingeistes, versetzt mit etwas Ätzbaryt bis zur beginnenden rötlichen Färbung und verwendet von dieser Lösung etwa $^1/_2$ cc auf 50 cc des zu prüfenden Wassers. Bei Gegenwart von freier Kohlensäure wird die Flüssigkeit farblos oder gelblich, bei Gegenwart von nur doppeltkohlensauren Salzen bleibt sie rot.

13. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes.

Zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes sei das von L. W. Winkler[4]) empfohlene Verfahren hier beschrieben. Dasselbe zeichnet

[3]) Bericht über die 8te Versamml. bayr. Chemiker in Würzburg 1889 S. 36.
[4]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 21. 1888 S. 2843 u. 22. 1889 S. 1764.

Digitized by Google

sich durch einfache, leichte und sichere Resultate liefernde Ausführbarkeit vor den anderen Methoden (Tiemann, Bunsen, Mohr, Schützenberger) aus.

Prinzip der Methode: Manganohydroxyd wird bei Gegenwart von Alkali durch den Sauerstoff zu Manganihydroxyd oxydiert; dieses durch Salzsäure in Manganichlorid übergeführt, zerfällt sogleich in Manganochlorid und Chlor; letzteres setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit, welches durch Thiosulfatlösung titriert wird.

Dazu sind folgende Reagentien nötig:

1. Manganochloridlösung durch Lösen von 80 g Manganochlorid ($MnCl_2 . 4 H_2O$) in so viel Wasser, daß die Lösung 100 cc beträgt.

2. Jodkaliumhaltige Natriumhydroxydlösung. Man bereitet eine annähernd 12 mal normale Lösung von nitritfreiem Natriumhydroxyd und löst in 100 cc dieser Lösung etwa 15 g Jodkalium.

3. $^1/_{100}$ normale Thiosulfatlösung (2,4764 g Natriumthiosulfat pro 1 l Wasser). Diese Lösung braucht nicht gerade $^1/_{100}$ normal, sondern nur genau auf reines Jod eingestellt zu sein, indem man 2 oder 3 mal eine bestimmte Menge des letzteren (0,05—0,1 g Jod) in Jodkalium auflöst und titriert.

Ist sie genau $^1/_{100}$ normal, so entspricht 1 cc = 0,001265 g Jod = 0,00008 g Sauerstoff = 0,055825 cc Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Druck).

4. Stärkelösung (vergl. unter Lösungen No. 24 am Schluß).

5. Reine rauchende Salzsäure.

Die Bestimmungen führt man in starkwandigen, mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen, ungefähr 250 cc fassenden Flaschen aus, deren Inhalt genau bestimmt ist. Die Flasche füllt man vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser an, indem man es durch einen Heber ruhig einfließen läßt. Sodann bringt man sofort mittelst einer mit langem, engem Stiele versehenen Pipette von ungefähr 1 cc Inhalt, welche man in das Wasser bis nahe an den Boden des Gefäßes einsenkt, zuerst $^1/_2$ cc der Jodkalium-haltigen Natriumhydroxydlösung, sodann $^1/_2$ cc der Manganochloridlösung hinein und verschließt die Flasche sofort mit der Vorsicht, daß keine Luftblasen in ihr zurückbleiben. Der ausfließende cc Wasser wird bei der Berechnung berücksichtigt. Man wendet einige Male um, um den Inhalt zu mischen und läßt den flockigen Niederschlag sich absetzen. Hat sich der Niederschlag vollständig gesetzt, so öffnet man, ohne daß der Niederschlag aufgerührt wird, vorsichtig und bringt mittelst einer langstieligen Pipette 5 cc rauchende Salzsäure auf den Boden der Flasche, verschließt abermals und mischt den Inhalt. Die austretende klare Flüssigkeit kommt nicht in Betracht. Der Niederschlag löst sich rasch. Die Flüssigkeit wird alsdann quantitativ in ein Becherglas gespült und unter Zusatz von Stärkelösung mit Natriumthiosulfat titriert. Aus den verbrauchten cc Thiosulfatlösung wird der Sauerstoffgehalt berechnet.

Faßt das zur Bestimmung dienende Fläschchen z. B. 256 cc, also nach Zusatz von $^1/_2$ cc Natriumhydroxyd und $^1/_2$ cc Manganochloridlösung nur mehr 255 cc und sind zur Titration 31,4 cc der $^1/_{100}$ Normalthiosulfatlösung verbraucht, so berechnet sich der Sauerstoffgehalt zu: $0{,}055825 \times 31{,}4 = 1{,}7529$ oder pro 1 Liter $= \frac{1{,}7529 \times 1000}{255} = 6{,}87$ cc.

Digitized by Google

Bei Gegenwart von Nitriten muß diese Sauerstoffbestimmung in etwas veränderter Weise ausgeführt werden, da bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff neben freiem Jod Stickstoffoxyd entsteht, welches bei jodometrischen Arbeiten insofern störend wirkt, als es aus der Luft Sauerstoff auf den Jodwasserstoff zu übertragen vermag.

Um den störenden Einfluß der salpetrigen Säure auszuschließen, wird die Bestimmung so modifiziert, daß die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird. Dies wird dadurch erreicht, daß Kaliumjodid erst nachträglich, nach der Ansäuerung mit Salzsäure, zur Flüssigkeit gegeben wird.

Durch das beim Ansäuern aus dem Manganichlorid frei werdende Chlor wird die salpetrige Säure zu Salpetersäure, sowie auch teilweise die im Wasser enthaltene organische Substanz oxydiert. Um die auf diesem Wege verloren gegangene Menge Sauerstoff zu erfahren, ist eine Korrektion nötig. Der Werth dieser Korrektion ergiebt sich, wenn man eine gemessene Menge des auf seinen Sauerstoffgehalt zu untersuchenden Wassers mit überschüssiger Manganichloridlösung versetzt und bestimmt, wieviel von dem wirkungsfähigen Chlor verschwunden ist.

Soll also in einem nitrithaltigen Wasser der Sauerstoff bestimmt werden, so benutzt man jene Natriumhydroxydlösung, in welcher kein Kaliumjodid enthalten ist. Das weitere Verfahren ist das oben erörterte, nur ist zum Ansäuern die doppelte Menge Salzsäure zu verwenden. Nach dem Mischen wartet man zwei bis drei Minuten und versetzt die Flüssigkeit erst hierauf mit Kaliumjodid. Die zur Korrektion benötigte Manganichloridlösung wird nur beim Gebrauche bereitet und zwar folgender Weise: Man giebt in einen halben Liter destillierten Wassers ungefähr 1 cc von der reinen, kein Kaliumjodid enthaltenden Natriumhydroxydlösung, nachher 5—10 Tropfen von der Manganochloridlösung. Nach dem Mischen wird soviel Salzsäure zur Flüssigkeit gegeben, daß der Niederschlag sich löst. Es ist angezeigt, zu der schon sauren Flüssigkeit einige Gramme krystallisiertes Manganochlorid zu setzen, man braucht dann weniger Salzsäure zur Lösung des Niederschlages.

Von dieser Manganichloridlösung werden zweimal 100 cc abgemessen. Die ersten 100 cc verdünnt man mit 100 cc destilliertem Wasser, zu den anderen werden 100 cc von dem zu untersuchenden Wasser gegeben.

Nach Vermengen wartet man 2—3 Minuten, setzt dann zu beiden Kaliumjodid und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit derselben Thiosulfatlösung, mit welcher der Sauerstoff bestimmt wird. Aus der Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Thiosulfatlösung ergiebt sich der Werth der Korrektion für 100 cc Wasser. Man berechnet den Werth der Korrektion für die bei der Titrierung des Sauerstoffs angewendete Wassermenge und addiert ihn zu der dort verbrauchten Natriumthiosulfatlösung.

II. Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung.

Da in neuerer Zeit bei der Beurteilung eines Wassers auf seine Brauchbarkeit als Trinkwasser großer Wert auf die bakteriologische Untersuchung desselben gelegt wird und eine derartige Untersuchung auch insofern in landwirtschaftlichem Interesse liegen mag, als Wasser in manchen

Digitized by Google

sich durch einfache, leichte und sichere Resultate liefernde Ausführbarkeit vor den anderen Methoden (Tiemann, Bunsen, Mohr, Schützenberger) aus.

Prinzip der Methode: Manganohydroxyd wird bei Gegenwart von Alkali durch den Sauerstoff zu Manganihydroxyd oxydiert; dieses durch Salzsäure in Manganichlorid übergeführt, zerfällt sogleich in Manganochlorid und Chlor; letzteres setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit, welches durch Thiosulfatlösung titriert wird.

Dazu sind folgende Reagentien nötig:

1. Manganochloridlösung durch Lösen von 80 g Manganochlorid ($MnCl_2 . 4 H_2O$) in so viel Wasser, daß die Lösung 100 cc beträgt.

2. Jodkaliumhaltige Natriumhydroxydlösung. Man bereitet eine annähernd 12 mal normale Lösung von nitritfreiem Natriumhydroxyd und löst in 100 cc dieser Lösung etwa 15 g Jodkalium.

3. $^1/_{100}$ normale Thiosulfatlösung (2,4764 g Natriumthiosulfat pro 1 l Wasser). Diese Lösung braucht nicht gerade $^1/_{100}$ normal, sondern nur genau auf reines Jod eingestellt zu sein, indem man 2 oder 3 mal eine bestimmte Menge des letzteren (0,05—0,1 g Jod) in Jodkalium auflöst und titriert.

Ist sie genau $^1/_{100}$ normal, so entspricht 1 cc = 0,001265 g Jod = 0,00008 g Sauerstoff = 0,055825 cc Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Druck).

4. Stärkelösung (vergl. unter Lösungen No. 24 am Schluß).

5. Reine rauchende Salzsäure.

Die Bestimmungen führt man in starkwandigen, mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen, ungefähr 250 cc fassenden Flaschen aus, deren Inhalt genau bestimmt ist. Die Flasche füllt man vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser an, indem man es durch einen Heber ruhig einfließen läßt. Sodann bringt man sofort mittelst einer mit langem, engem Stiele versehenen Pipette von ungefähr 1 cc Inhalt, welche man in das Wasser bis nahe an den Boden des Gefäßes einsenkt, zuerst $^1/_2$ cc der Jodkalium-haltigen Natriumhydroxydlösung, sodann $^1/_2$ cc der Manganochloridlösung hinein und verschließt die Flasche sofort mit der Vorsicht, daß keine Luftblasen in ihr zurückbleiben. Der ausfließende cc Wasser wird bei der Berechnung berücksichtigt. Man wendet einige Male um, um den Inhalt zu mischen und läßt den flockigen Niederschlag sich absetzen. Hat sich der Niederschlag vollständig gesetzt, so öffnet man, ohne daß der Niederschlag aufgerührt wird, vorsichtig und bringt mittelst einer langstieligen Pipette 5 cc rauchende Salzsäure auf den Boden der Flasche, verschließt abermals und mischt den Inhalt. Die austretende klare Flüssigkeit kommt nicht in Betracht. Der Niederschlag löst sich rasch. Die Flüssigkeit wird alsdann quantitativ in ein Becherglas gespült und unter Zusatz von Stärkelösung mit Natriumthiosulfat titriert. Aus den verbrauchten cc Thiosulfatlösung wird der Sauerstoffgehalt berechnet.

Faßt das zur Bestimmung dienende Fläschchen z. B. 256 cc, also nach Zusatz von $^1/_2$ cc Natriumhydroxyd und $^1/_2$ cc Manganochloridlösung nur mehr 255 cc und sind zur Titration 31,4 cc der $^1/_{100}$ Normalthiosulfatlösung verbraucht, so berechnet sich der Sauerstoffgehalt zu: 0,055825 × 31,4 = 1,7529 oder pro 1 Liter

$$= \frac{1{,}7529 \times 1000}{255} = 6{,}87 \text{ cc.}$$

Digitized by Google

Bei Gegenwart von Nitriten muß diese Sauerstoffbestimmung in etwas veränderter Weise ausgeführt werden, da bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff neben freiem Jod Stickstoffoxyd entsteht, welches bei jodometrischen Arbeiten insofern störend wirkt, als es aus der Luft Sauerstoff auf den Jodwasserstoff zu übertragen vermag.

Um den störenden Einfluß der salpetrigen Säure auszuschließen, wird die Bestimmung so modifiziert, daß die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird. Dies wird dadurch erreicht, daß Kaliumjodid erst nachträglich, nach der Ansäuerung mit Salzsäure, zur Flüssigkeit gegeben wird.

Durch das beim Ansäuern aus dem Manganichlorid frei werdende Chlor wird die salpetrige Säure zu Salpetersäure, sowie auch teilweise die im Wasser enthaltene organische Substanz oxydiert. Um die auf diesem Wege verloren gegangene Menge Sauerstoff zu erfahren, ist eine Korrektion nötig. Der Werth dieser Korrektion ergiebt sich, wenn man eine gemessene Menge des auf seinen Sauerstoffgehalt zu untersuchenden Wassers mit überschüssiger Manganichloridlösung versetzt und bestimmt, wieviel von dem wirkungsfähigen Chlor verschwunden ist.

Soll also in einem nitrithaltigen Wasser der Sauerstoff bestimmt werden, so benutzt man jene Natriumhydroxydlösung, in welcher kein Kaliumjodid enthalten ist. Das weitere Verfahren ist das oben erörterte, nur ist zum Ansäuern die doppelte Menge Salzsäure zu verwenden. Nach dem Mischen wartet man zwei bis drei Minuten und versetzt die Flüssigkeit erst hierauf mit Kaliumjodid. Die zur Korrektion benötigte Manganichloridlösung wird nur beim Gebrauche bereitet und zwar folgender Weise: Man giebt in einen halben Liter destillierten Wassers ungefähr 1 cc von der reinen, kein Kaliumjodid enthaltenden Natriumhydroxydlösung, nachher 5—10 Tropfen von der Manganochloridlösung. Nach dem Mischen wird soviel Salzsäure zur Flüssigkeit gegeben, daß der Niederschlag sich löst. Es ist angezeigt, zu der schon sauren Flüssigkeit einige Gramme krystallisiertes Manganochlorid zu setzen, man braucht dann weniger Salzsäure zur Lösung des Niederschlages.

Von dieser Manganichloridlösung werden zweimal 100 cc abgemessen. Die ersten 100 cc verdünnt man mit 100 cc destilliertem Wasser, zu den anderen werden 100 cc von dem zu untersuchenden Wasser gegeben.

Nach Vermengen wartet man 2—3 Minuten, setzt dann zu beiden Kaliumjodid und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit derselben Thiosulfatlösung, mit welcher der Sauerstoff bestimmt wird. Aus der Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Thiosulfatlösung ergiebt sich der Werth der Korrektion für 100 cc Wasser. Man berechnet den Werth der Korrektion für die bei der Titrierung des Sauerstoffs angewendete Wassermenge und addiert ihn zu der dort verbrauchten Natriumthiosulfatlösung.

II. Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung.

Da in neuerer Zeit bei der Beurteilung eines Wassers auf seine Brauchbarkeit als Trinkwasser großer Wert auf die bakteriologische Untersuchung desselben gelegt wird und eine derartige Untersuchung auch insofern in landwirtschaftlichem Interesse liegen mag, als Wasser in manchen

Digitized by Google

landwirtschaftlichen Gewerben in ausreichendem Maße Verwendung findet und entschieden von Einfluß auf das zu erzielende Produkt ist, so soll der Gang einer solchen hier kurz angegeben werden.

Es giebt 2 Arten der bakteriologischen Wasseruntersuchung: a) die direkte mikroskopische Prüfung, b) die Kultivierung der in Wasser enthaltenen Bakterien in Nährgelatine.

a) Die direkte mikroskopische Prüfung

geschieht am besten in der Weise, daß man entweder die in einem Tropfen des Wassers enthaltenen Bakterien durch Färben sichtbar macht, oder indem man den durch längeres Stehen sich bildenden Absatz im Wasser sammelt und mikroskopisch untersucht.

Nach der ersteren Methode der direkten Prüfung nimmt man mit einer kurzen, durch längeres Erhitzen über der freien Flamme sterilisierten Pipette etwas von dem Wasser heraus und bringt einen Tropfen davon auf ein vollständig reines Deckgläschen, wo man ihn mit der Spitze der Pipette etwas ausbreitet. Ein Beweis für die Reinheit der Deckgläschen und eine Garantie für ein brauchbares Präparat liegt darin, daß der Tropfen gleichmäßig ausgebreitet bleibt und sich nicht, wie das bei fettigen Gläschen der Fall ist, tropfenartig zusammenzieht. Das Deckgläschen mit dem Tropfen Wasser wird sodann in eine Doppelschale gebracht und dort so lange liegen gelassen, bis das Wasser verdunstet ist. Alsdann nimmt man mit einer feinen Pincette das Deckgläschen heraus, führt es, den Rückstand des Wassertropfens nach oben, 3 Mal mäßig geschwind durch die Flamme eines Bunsenbrenners und bringt einen Tropfen Farblösung (wässerige Methylenblau-, oder Gentianaviolett- oder Fuchsinlösung von mittlerer Concentration) auf dasselbe.

Man überläßt den Rückstand einige Minuten der Einwirkung der Farblösung, gießt dann diese ab und spült das Deckgläschen vorsichtig, am besten auf der dem Rückstande entgegengesetzten Seite, mit destilliertem Wasser ab. Die organischen Substanzen des Wassers werden auf diese Weise wieder entfärbt, während die Bakterien gefärbt bleiben. Man legt darauf das Deckgläschen mit einem Tropfen Wasser auf einen Objektträger und besieht die so fixierten Bakterien. Es läßt sich an einem solchen Präparat erkennen, ob ein Wasser wenig oder viel Bakterien enthalten mag, auch sieht man, welcher Art die meisten sind, ob es Mikrokokken, Bacillen, Bakterien, Spirillen oder ob Crenothrix und Beggiatoa im Wasser enthalten sind. Über erstere vergl. S. 341, über letztere folgendes Kapitel S. 588—590.

Die andere Methode der direkten Prüfung besteht in der mikroskopischen Durchsuchung des Bodensatzes, welchen ein Wasser nach längerem (24stündigem) Stehen[5]) bildet. Man giebt zu diesem Behufe nach gehörigem Umschütteln einen Teil des zu untersuchenden Wassers oder, wenn sich schon ein Bodensatz gebildet hat, diesen mit etwas Wasser in ein reines Spitzglas. (Es mag hier gleich eingeschaltet werden, daß das Reinigen von Gläsern,

[5]) Man kann die Bildung eines Bodensatzes auch dadurch unterstützen, daß man etwas Alaunlösung und Ammoniak zum Wasser setzt und tüchtig umrührt.

Digitized by Google

namentlich ſolcher, die noch nie zu chemiſchen Arbeiten gebraucht wurden, auf die Weiſe geſchehen muß, daß man dieſelben aufeinanderfolgend mit ſtarker Kalilauge, conc. Schwefelſäure und mit deſtilliertem Waſſer ausſpült.)

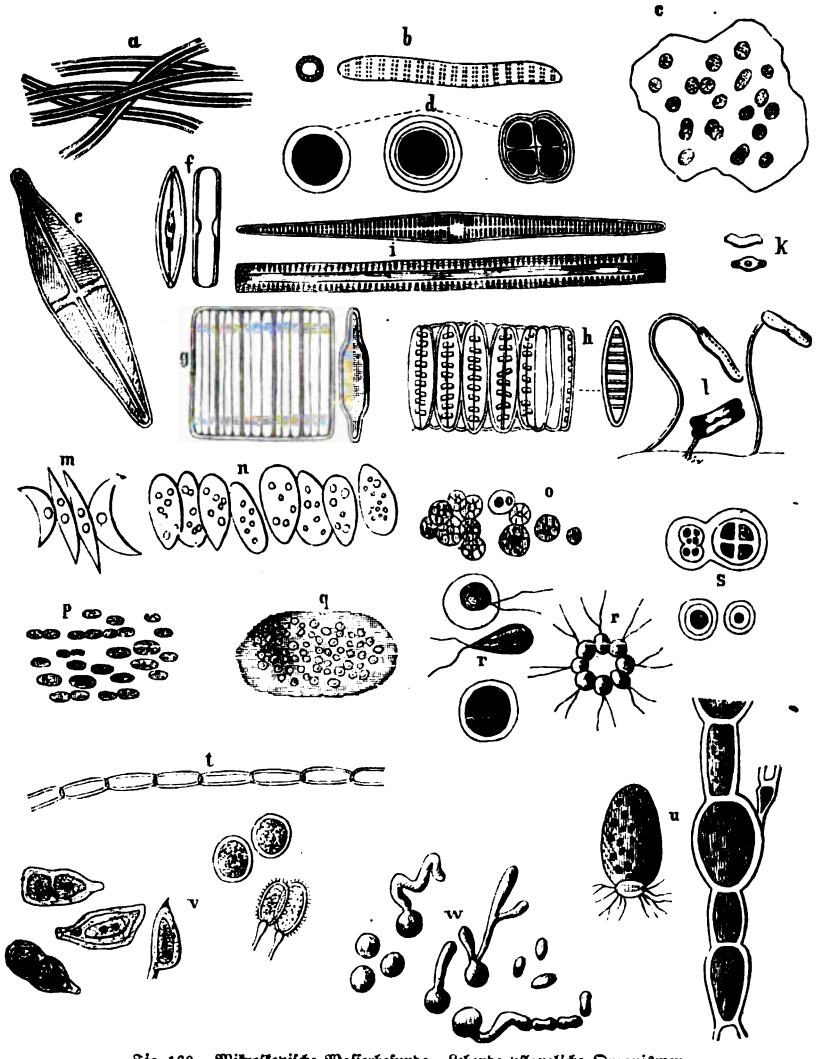


Fig. 160. Mikroſkopiſche Waſſerbefunde. Lebende pflanzliche Organismen.

1. Phylochromhaltige Algen: a Hypheothrix coriacea. b Oscillaria viridis. c Aphanocapsa paricina. d Chroococcus turgidus. — 2. Diatomeen: e Stauroneis Phoenicenteron. f Navicula viridula. g Fragilaria virescens. h Odontidium hiemale. i Synedra ulna. k Achnanthidium microcephalum. l Achnanthes exilis. — 3. Palmellaceen: m Scenedesmus acutus. n Scenedesmus obtusus. o Protococcus coccoma. p Stichococcus bacillaris. q Palmella cruenta. r Schwärmſporen von Stephanosphaera pluvialis (Bergr. 390). s Pleurococcus vulgaris. — 4. Confervaceen: t Conferva bombycina. u Faden und Schwärmſpore von Oedogonium ciliatum, erſterer 250, letztere 350 vergr. — 5. Sporen von Roſt- und Brandpilzen: v Sporen von Puccinia (Bergr. 300). w Reife und keimende Sporen von Ustilago. (Bergr. 400).

Digitized by Google

Ein Teil des Bodenſatzes wird mittelſt einer ſterilisierten Pipette herausgefiſcht, auf ein reines Deckgläschen gegeben und auf dieſes ein hohler Objektträger, deſſen Rand mit etwas Vaſelin beſtrichen iſt, mit der Höhlung nach unten ſo aufgedrückt, daß der Tropfen in die Höhlung kommt. Der Objektträger ſamt dem anhaftenden Deckglas wird alsdann umgedreht und das Deckglas noch etwas angedrückt, ſo daß es dicht aufliegt und das Waſſer vor Verdunſtung geſchützt iſt. Das ſo hergeſtellte Präparat dient zur längeren und öfteren Durchmuſterung. In den Bodenſätzen findet man zumeiſt viel unorganiſche Stoffe, wie Quarz und ſonſtige Erdteilchen, Eiſen-

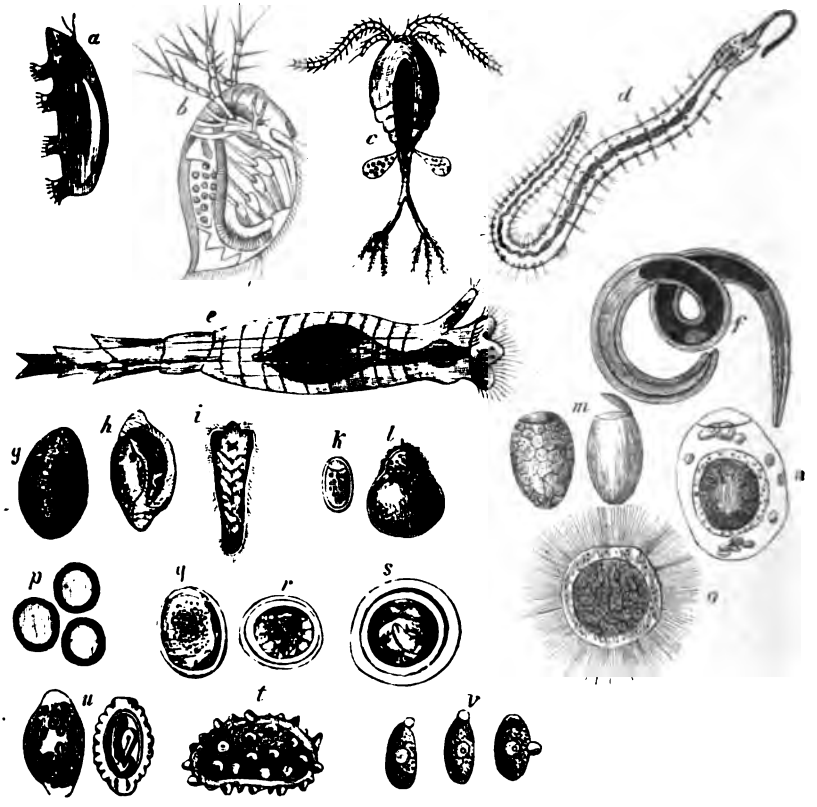


Fig. 161. Mikroſkopiſche Waſſerbefunde. Lebende tieriſche Organismen.

a Waſſerbärtiercheu. b Daphnia pulex. c Cyclops quadricornis. d Nais proboscidea. e Rotifer vulgaris. f Anguillula fluviatilis. g Ei von Distomum hepaticum in der Furchung, 0,13 mm lang. h Daſſelbe mit Embryo. i Freier Embryo von Distomum hepaticum. k Ei von Distomum lanceolatum, 0,04 mm lang. l Freier Embryo von Distomum lanceolatum. m Ei von Botriocephalus latus mit und ohne Dotter, 0,07 mm lang. n Embryo von Botriocephalus latus im Ei. o Derſelbe ausgeſchlüpft in Flimmerhülle. p Eier von Taenia Echinococcus (Bergr. 200). q Ei von Ascaris megalocephala mit erſter Schicht des Chorion (Bergr. 130). r Daſſelbe mit erſter und zweiter Schicht (Bergr. 160). s Daſſelbe mit allen drei Schichten und Embryo (Bergr. 180). t Reifes Ei von Ascaris lumbricoides (Bergr. 200). u Eier von Eustrongylus Gigas 0,06 mm lang. v Unbefruchtete Eier von Filaria papillosa (Bergr. 200).

Digitized by Google

niederſchläge (braune amorphe Maſſen, welche ſich in wenig Salzſäure löſen), dann aber ſehr häufig Diatomeenſchalen und lebende Diatomeen, Chitinhüllen von kleinen Tieren, Fäden von Wolle, Baumwolle, Leinen, Pflanzenreſte ꝛc. Vielfach ſind dieſe Maſſen durchwebt von Crenothrix-, Leptothrix-, Beggiatoa-, Algen- und Schimmelfäden, zwiſchen welchen ſich Infuſorien (Paramecien, Oxytricha, Euglena, Vorticellen oder Radiolarien ꝛc.) herumtummeln.

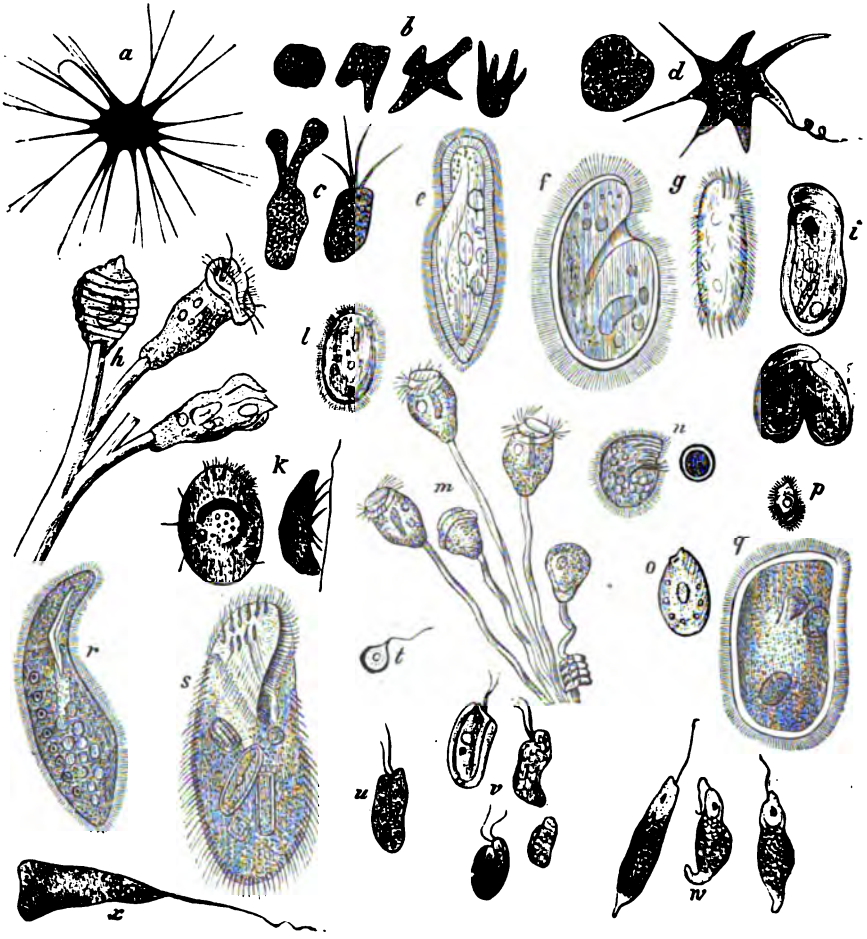


Fig. 162. Mikroſkopiſche Waſſerbefunde. Lebende tieriſche Organismen. (Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Vergrößerung.)

1. Rhizopoden: a Amoeba porrecta (180). b Amoeba diffluens (200). c Petalopus diffluens (200). d Podostoma filigerum (200). — 2. Wimperinfuſorien: e Paramaecium Aurelia (150). f Paramaecium putrinum (300). g Oxytricha Pellionella (200). h Epistylis plicatilis (200). i Chilodon cucullus (200). k Euplotes Charon (300). l Glaucoma scintillans (250). m Vorticella microstoma (200). n Colpoda cucullus (250). o Enchelys arcuata (150). p Cyclidium glaucoma (250). q Nassula ornata (150). r Loxodes rostrum (200). s Urostyla grandis (200). — 3. Geiſſelinfuſorien: t Monas lens (350). u Chilomonas paramaecium (350). v Cryptomonas polymorpha (350). w Euglena viridis (350). x Peranema trichophorum (350).

Digitized by Google

Fig 163. Faden von Crenothrix mit differenzierter Scheide und Gliedern.

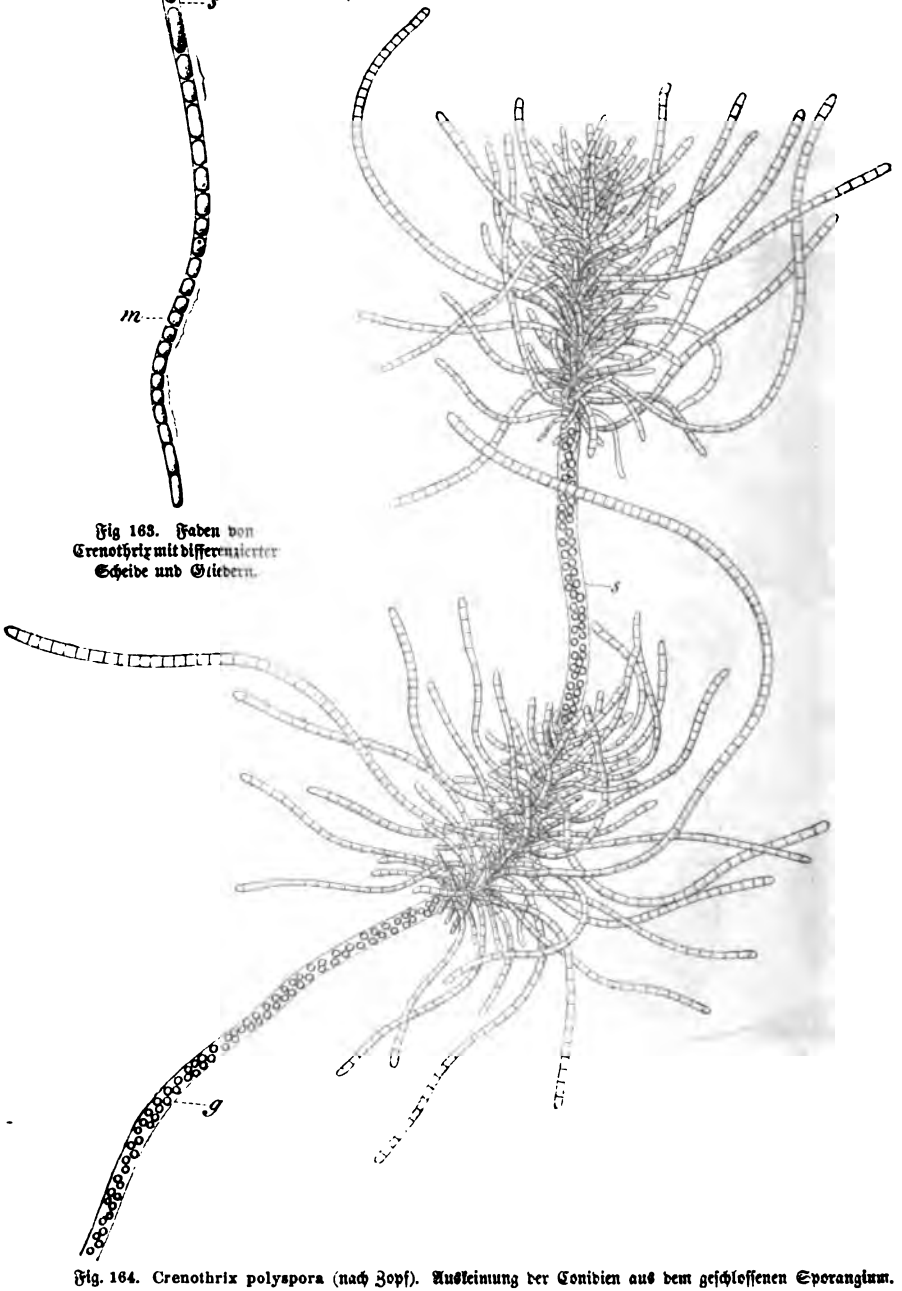


Fig. 164. Crenothrix polyspora (nach Zopf). Auskeimung der Conidien aus dem geſchloſſenen Sporangium.

Digitized by Google

Zur Veranschaulichung dieser Lebewesen mögen vorstehende Abbildungen[6]) dienen (vergl. Abbildungen auf S. 585, 586 u. 587).

Bei Brunnen, welche schlecht zugedeckt sind und in welche leicht Küchenabfälle geraten, oder in solchen, welche durch Erdgänge, die durch Ratten und Mäuse hergestellt werden, in direkter Verbindung mit Abortgruben stehen, findet man neben einer Unzahl von Infusorien und Radiolarien wohl auch Stärkekörner, Fleischfasern, die Eier von Spul- und Bandwürmern.

Bei starken Vergrößerungen sieht man auch Mikrokokken, Bakterien, nicht selten ganze Zoogloea-Massen (vergl. S. 340 und 341).

Über einige Formen von Schimmelpilzen vergl. S. 338.

Von den Fadenpilzen ist Crenothrix polyspora der häufigste (vergl. S. 588—590). Er kommt fast in jedem Brunnenwasser vor und bildet häufig in Wasserleitungen dichte Rasen, welche wie z. B. bei dem Berliner Leitungswasser zeitweise die Leitungsröhren verstopfen.

Fig. 165. Palmellen-Colonie von Crenothrix mit unzähligen Conidien.

Das Auftreten der Crenothrix, welche sehr eingehend von Zopf[7]) beschrieben ist, hat in mancher Hinsicht große Ähnlichkeit mit den spangrünen Algenpflanzen der Oscillarien, und steht im Bau und in der Entwicklung den Spaltpflanzen wie der Beggiatoa (vergl. weiter unten) sehr nahe.

Die Spore (Conidie) der Crenothrix polyspora, von größter Kleinheit wird umschlossen von einer zarten Membran, welche später durch Quellung in einen Gallertmantel übergeht. Darauf findet ein Auswachsen dieser Spore zu gegliederten Fäden statt, indem sich durch Einschnürung zunächst 2, dann 4 vegetative Zellen bilden; durch hierauf eintretende Streckung der Glieder und weitere Zweiteilung derselben verlängern sich solche Fäden allmählich. Gleichzeitig differenzieren sich die Seitenwände der einzelnen Glieder in 2 Lamellen, von denen die innere ein Bestandteil des Gliedes bleibt, während die äußere zu einer Scheide sich abgrenzt (vergl. Fig. 163).

Durch Heraustreten der einzelnen Glieder aus der Scheide, welche letztere die Eigenschaft besitzt zu vergallerten, erlangt jede einzelne Zelle die Fähigkeit, ebenso wie die Sporen sich durch weitere Teilung zu vermehren. Nicht selten tritt der Fall ein, daß sich die vegetativen Gliederfäden auch schon aus den Conidien entwickeln, bevor dieselben ihren Fruchtbehälter,

[6]) Aus C. Dammann: Die Gesundheitspflege. Berlin 1886.
[7]) W. Zopf: Untersuchung über Crenothryx polyspora. Berlin 1879.

Digitized by Google

und schaltet letzteren in den vorher, bis auf den Kolben zusammengestellten Kohlensäurebestimmungsapparat ein. Durch Zugabe von Salzsäure wird die Kohlensäure frei gemacht, in einem Liebig'schen Kaliapparat aufgefangen und gewogen.

Anm. Den Apparat zur Kohlensäurebestimmung stellt man sich in derselben Weise wie bei einer Elementaranalyse zusammen. Der Kolben, in welchem die Zersetzung des Calciumcarbonats stattfindet, trägt doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. In der einen Bohrung steckt ein kugelförmiges Trichterrohr für die Salzsäure. Letzteres ist wieder mit einem rechtwinklig gebogenen Glasröhrchen verschlossen und dieses mittelst Gummischlauch mit einem Kaliapparat in Verbindung gesetzt, um beim Durchleiten von Luft die Kohlensäure der letzteren zu absorbieren. In der zweiten Bohrung steckt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, an welches sich U-Röhren: 1. mit wenig Chlorcalcium, bloß im Bug, 2. mit Chlorcalcium gefüllt, 3. mit Kupfervitriolbimstein, 4. wieder mit Chlorcalcium gefüllt, anschließen. Nr. 1 hält die sich beim Versuch entwickelnden und sich wieder verdichtenden Wasserdämpfe zurück, Nr. 2 und 4 absorbieren noch die letzten Reste Wasser, Nr. 3 hält etwa entbundenes Salzsäuregas zurück. Das wasserfreie Calciumchlorid erhält man beim Glühen am leichtesten neutral, wenn man der einzudampfenden Chlorcalciumlösung etwas Salmiak hinzufügt. Kupfervitriolbimstein bereitet man, indem man Bimsteinstückchen in einer conc. Kupfersulfatlösung bis zum völligen Austreiben der Luft kocht, dann trocknet und schließlich bis zur Entwässerung des aufgesogenen Kupfervitriols erhitzt.

An U-Röhre 4 schließt sich der zum Auffangen der zu bestimmenden Kohlensäure dienende Kaliapparat, an diesen eine Waschflasche mit conc. Schwefelsäure, welche mit einem Aspirator in Verbindung steht.

12. Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Sehr einfach und annähernd genau lassen sich diese bestimmen, wenn man von dem Filtrat, welches man nach Ausfällung sämtlicher Kohlensäure mit Kalkwasser nach dem vorhergehenden Verfahren erhalten hat, einen aliquoten Teil, etwa 50 oder 100 cc, herausnimmt und mit einer besonders eingestellten Oxalsäurelösung titriert. In diesem Falle muß natürlich die dem zu untersuchenden Wasser zugesetzte Kalklösung ebenfalls titriert sein, um zu wissen, wieviel Calciumhydroxyd in den 250 cc Kalkwasser enthalten sind. Die Differenz der beiden Titrationen giebt die Menge des durch Kohlensäure ausgefällten Calciumhydroxydes und somit die Menge der freien und halbgebundenen Kohlensäure an. Stellt man die Oxalsäurelösung so ein, daß man 2,8636 g krystallisierte trockene Oxalsäure in 1 l löst, so entspricht jedem cc der Oxalsäurelösung 1 mg Kohlensäure, und die Differenz der beiden Titrationen des Kalkwassers vor der Zugabe und nach der Filtration, in cc ausgedrückt, giebt auch gleich die mg Kohlensäure an. Als Indikator läßt sich am besten Phenolphtalein anwenden.

Eine andere ebenfalls sehr einfache und der vorhergehenden analoge Methode ist die von v. Pettenkofer.

Zu dem zu untersuchenden Wasser wird eine bestimmte Menge Barytwasser, welches man mit der oben angegebenen Lösung von Oxalsäure eingestellt hat, zugegeben, umgeschüttelt und nun wieder mit Oxalsäure die übriggebliebene, von Kohlensäure nicht gebundene Menge des Barytwassers

Digitized by Google

zurücktitriert. Die Differenz der verbrauchten cc Oxalsäure ergiebt dann die Menge freie und halbgebundene Kohlensäure in mg.

Bei dieser Reaktion ist folgendes zu berücksichtigen: Die in einem Wasser etwa vorhandenen Alkalicarbonate setzen sich beim Titrieren mit Oxalsäure leicht in Alkalioxalate und statt in einfach kohlensaures Barium in saures kohlensaures Barium um, wodurch man zuviel halbgebundene Kohlensäure finden würde. Um dies zu vermeiden, giebt man vor dem Zusatz von Barytwasser etwas Bariumchlorid hinzu, welches sich mit den Alkalicarbonaten in Alkalichlorid und Bariumcarbonat umsetzt. Sind ferner verhältnismäßig größere Mengen Magnesiumcarbonat im Wasser enthalten, so setzt sich Bariumhydroxyd mit demselben in Bariumcarbonat und unlösliches Magnesiumhydroxyd um, welcher Umstand ebenfalls eine größere Menge freie und halbgebundene Kohlensäure finden ließe; um daher die Abscheidung des Magnesiumhydroxydes zu verhindern, setzt man nach v. Pettenkofer gesättigte Ammoniumchloridlösung zu. Diese gesättigte Ammoniumchloridlösung hält aber, wie Wolffhügel nachgewiesen hat, etwas Calciumcarbonat in Lösung, während andererseits, wie Trillich[3]) gefunden, die von Wolffhügel vorgeschlagene, verdünntere Ammoniumchloridlösung die Fällung des Magnesiumhydroxydes nicht verhindert. Trillich schlägt daher vor, den Zusatz der Ammoniumchloridlösung ganz wegfallen zu lassen, den Magnesiagehalt des Wassers gewichtsanalytisch zu bestimmen und die dem Magnesiumoxyd entsprechende Menge Kohlensäure von der bei dem Verfahren erhaltenen Menge Kohlensäure abzuziehen.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 100 cc des zu untersuchenden Wassers werden in einem gut verschließbaren Kolben von 200 cc Inhalt mit 5 cc Bariumchloridlösung 1:10 und 45 cc titriertem Barytwasser versetzt, gut durchgeschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Von der klaren überstehenden Flüssigkeit pipettiert man zweimal 50 cc ab und titriert diese mit obiger Oxalsäurelösung (2,8636 g im Liter) unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator. Die gefundene, auf 150 cc berechnete Anzahl cc verbrauchter Oxalsäurelösung von der zur Titration von 45 cc Barytwasser verbrauchten Menge Oxalsäure abgezogen, giebt die im Wasser vorhandene Menge Kohlensäure in mg an; von dieser Menge wird die dem im Wasser enthaltenen Magnesiumoxyd entsprechende Menge Kohlensäure abgezogen.

Zur qualitativen Prüfung auf freie Kohlensäure löst man 1 Teil Rosolsäure in 500 Teilen 80%igen Weingeistes, versetzt mit etwas Ätzbaryt bis zur beginnenden rötlichen Färbung und verwendet von dieser Lösung etwa $^1/_2$ cc auf 50 cc des zu prüfenden Wassers. Bei Gegenwart von freier Kohlensäure wird die Flüssigkeit farblos oder gelblich, bei Gegenwart von nur doppeltkohlensauren Salzen bleibt sie rot.

13. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes.

Zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes sei das von L. W. Winkler[4]) empfohlene Verfahren hier beschrieben. Dasselbe zeichnet

[3]) Bericht über die 8te Versamml. bayr. Chemiker in Würzburg 1889 S. 36.
[4]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 21. 1888 S. 2843 u. 22. 1889 S. 1764.

Digitized by Google

sich durch einfache, leichte und sichere Resultate liefernde Ausführbarkeit vor den anderen Methoden (Tiemann, Bunsen, Mohr, Schützenberger) aus.

Prinzip der Methode: Manganohydroxyd wird bei Gegenwart von Alkali durch den Sauerstoff zu Manganihydroxyd oxydiert; dieses durch Salzsäure in Manganichlorid übergeführt, zerfällt sogleich in Manganochlorid und Chlor; letzteres setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit, welches durch Thiosulfatlösung titriert wird.

Dazu sind folgende Reagentien nötig:

1. Manganochloridlösung durch Lösen von 80 g Manganochlorid ($Mn\,Cl_2 . 4\,H_2O$) in so viel Wasser, daß die Lösung 100 cc beträgt.

2. Jodkaliumhaltige Natriumhydroxydlösung. Man bereitet eine annähernd 12 mal normale Lösung von nitritfreiem Natriumhydroxyd und löst in 100 cc dieser Lösung etwa 15 g Jodkalium.

3. $^1/_{100}$ normale Thiosulfatlösung (2,4764 g Natriumthiosulfat pro 1 l Wasser). Diese Lösung braucht nicht gerade $^1/_{100}$ normal, sondern nur genau auf reines Jod eingestellt zu sein, indem man 2 oder 3 mal eine bestimmte Menge des letzteren (0,05—0,1 g Jod) in Jodkalium auflöst und titriert.

Ist sie genau $^1/_{100}$ normal, so entspricht 1 cc = 0,001265 g Jod = 0,00008 g Sauerstoff = 0,055825 cc Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Druck).

4. Stärkelösung (vergl. unter Lösungen No. 24 am Schluß).

5. Reine rauchende Salzsäure.

Die Bestimmungen führt man in starkwandigen, mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen, ungefähr 250 cc fassenden Flaschen aus, deren Inhalt genau bestimmt ist. Die Flasche füllt man vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser an, indem man es durch einen Heber ruhig einfließen läßt. Sodann bringt man sofort mittelst einer mit langem, engem Stiele versehenen Pipette von ungefähr 1 cc Inhalt, welche man in das Wasser bis nahe an den Boden des Gefäßes einsenkt, zuerst $^1/_2$ cc der Jodkalium-haltigen Natriumhydroxydlösung, sodann $^1/_2$ cc der Manganochloridlösung hinein und verschließt die Flasche sofort mit der Vorsicht, daß keine Luftblasen in ihr zurückbleiben. Der ausfließende cc Wasser wird bei der Berechnung berücksichtigt. Man wendet einige Male um, um den Inhalt zu mischen und läßt den flockigen Niederschlag sich absetzen. Hat sich der Niederschlag vollständig gesetzt, so öffnet man, ohne daß der Niederschlag aufgerührt wird, vorsichtig und bringt mittelst einer langstieligen Pipette 5 cc rauchende Salzsäure auf den Boden der Flasche, verschließt abermals und mischt den Inhalt. Die austretende klare Flüssigkeit kommt nicht in Betracht. Der Niederschlag löst sich rasch. Die Flüssigkeit wird alsdann quantitativ in ein Becherglas gespült und unter Zusatz von Stärkelösung mit Natriumthiosulfat titriert. Aus den verbrauchten cc Thiosulfatlösung wird der Sauerstoffgehalt berechnet.

Faßt das zur Bestimmung dienende Fläschchen z. B. 256 cc, also nach Zusatz von $^1/_2$ cc Natriumhydroxyd und $^1/_2$ cc Manganochloridlösung nur mehr 255 cc und sind zur Titration 31,4 cc der $^1/_{100}$ Normalthiosulfatlösung verbraucht, so berechnet sich der Sauerstoffgehalt zu: $0{,}055825 \times 31{,}4 = 1{,}7529$ oder pro 1 Liter $= \frac{1{,}7529 \times 1000}{255} = 6{,}87$ cc.

Digitized by Google

Bei Gegenwart von Nitriten muß diese Sauerstoffbestimmung in etwas veränderter Weise ausgeführt werden, da bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff neben freiem Jod Stickstoffoxyd entsteht, welches bei jodometrischen Arbeiten insofern störend wirkt, als es aus der Luft Sauerstoff auf den Jodwasserstoff zu übertragen vermag.

Um den störenden Einfluß der salpetrigen Säure auszuschließen, wird die Bestimmung so modifiziert, daß die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird. Dies wird dadurch erreicht, daß Kaliumjodid erst nachträglich, nach der Ansäuerung mit Salzsäure, zur Flüssigkeit gegeben wird.

Durch das beim Ansäuern aus dem Manganichlorid frei werdende Chlor wird die salpetrige Säure zu Salpetersäure, sowie auch teilweise die im Wasser enthaltene organische Substanz oxydiert. Um die auf diesem Wege verloren gegangene Menge Sauerstoff zu erfahren, ist eine Korrektion nötig. Der Werth dieser Korrektion ergiebt sich, wenn man eine gemessene Menge des auf seinen Sauerstoffgehalt zu untersuchenden Wassers mit überschüssiger Manganichloridlösung versetzt und bestimmt, wieviel von dem wirkungsfähigen Chlor verschwunden ist.

Soll also in einem nitrithaltigen Wasser der Sauerstoff bestimmt werden, so benutzt man jene Natriumhydroxydlösung, in welcher kein Kaliumjodid enthalten ist. Das weitere Verfahren ist das oben erörterte, nur ist zum Ansäuern die doppelte Menge Salzsäure zu verwenden. Nach dem Mischen wartet man zwei bis drei Minuten und versetzt die Flüssigkeit erst hierauf mit Kaliumjodid. Die zur Korrektion benötigte Manganichloridlösung wird nur beim Gebrauche bereitet und zwar folgender Weise: Man giebt in einen halben Liter destillierten Wassers ungefähr 1 cc von der reinen, kein Kaliumjodid enthaltenden Natriumhydroxydlösung, nachher 5—10 Tropfen von der Manganochloridlösung. Nach dem Mischen wird soviel Salzsäure zur Flüssigkeit gegeben, daß der Niederschlag sich löst. Es ist angezeigt, zu der schon sauren Flüssigkeit einige Gramme krystallisiertes Manganochlorid zu setzen, man braucht dann weniger Salzsäure zur Lösung des Niederschlages.

Von dieser Manganichloridlösung werden zweimal 100 cc abgemessen. Die ersten 100 cc verdünnt man mit 100 cc destilliertem Wasser, zu den anderen werden 100 cc von dem zu untersuchenden Wasser gegeben.

Nach Vermengen wartet man 2—3 Minuten, setzt dann zu beiden Kaliumjodid und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit derselben Thiosulfatlösung, mit welcher der Sauerstoff bestimmt wird. Aus der Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Thiosulfatlösung ergiebt sich der Werth der Korrektion für 100 cc Wasser. Man berechnet den Werth der Korrektion für die bei der Titrierung des Sauerstoffs angewendete Wassermenge und addiert ihn zu der dort verbrauchten Natriumthiosulfatlösung.

II. Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung.

Da in neuerer Zeit bei der Beurteilung eines Wassers auf seine Brauchbarkeit als Trinkwasser großer Wert auf die bakteriologische Untersuchung desselben gelegt wird und eine derartige Untersuchung auch insofern in landwirtschaftlichem Interesse liegen mag, als Wasser in manchen

Digitized by Google

landwirtschaftlichen Gewerben in ausreichendem Maße Verwendung findet und entschieden von Einfluß auf das zu erzielende Produkt ist, so soll der Gang einer solchen hier kurz angegeben werden.

Es giebt 2 Arten der bakteriologischen Wasseruntersuchung: a) die direkte mikroskopische Prüfung, b) die Kultivierung der in Wasser enthaltenen Bakterien in Nährgelatine.

a) Die direkte mikroskopische Prüfung

geschieht am besten in der Weise, daß man entweder die in einem Tropfen des Wassers enthaltenen Bakterien durch Färben sichtbar macht, oder indem man den durch längeres Stehen sich bildenden Absatz im Wasser sammelt und mikroskopisch untersucht.

Nach der ersteren Methode der direkten Prüfung nimmt man mit einer kurzen, durch längeres Erhitzen über der freien Flamme sterilisierten Pipette etwas von dem Wasser heraus und bringt einen Tropfen davon auf ein vollständig reines Deckgläschen, wo man ihn mit der Spitze der Pipette etwas ausbreitet. Ein Beweis für die Reinheit der Deckgläschen und eine Garantie für ein brauchbares Präparat liegt darin, daß der Tropfen gleichmäßig ausgebreitet bleibt und sich nicht, wie das bei fettigen Gläschen der Fall ist, tropfenartig zusammenzieht. Das Deckgläschen mit dem Tropfen Wasser wird sodann in eine Doppelschale gebracht und dort so lange liegen gelassen, bis das Wasser verdunstet ist. Alsdann nimmt man mit einer feinen Pincette das Deckgläschen heraus, führt es, den Rückstand des Wassertropfens nach oben, 3 Mal mäßig geschwind durch die Flamme eines Bunsenbrenners und bringt einen Tropfen Farblösung (wässerige Methylenblau-, oder Gentianaviolett- oder Fuchsinlösung von mittlerer Concentration) auf dasselbe.

Man überläßt den Rückstand einige Minuten der Einwirkung der Farblösung, gießt dann diese ab und spült das Deckgläschen vorsichtig, am besten auf der dem Rückstande entgegengesetzten Seite, mit destilliertem Wasser ab. Die organischen Substanzen des Wassers werden auf diese Weise wieder entfärbt, während die Bakterien gefärbt bleiben. Man legt darauf das Deckgläschen mit einem Tropfen Wasser auf einen Objektträger und besieht die so fixierten Bakterien. Es läßt sich an einem solchen Präparat erkennen, ob ein Wasser wenig oder viel Bakterien enthalten mag, auch sieht man, welcher Art die meisten sind, ob es Mikrokokken, Bacillen, Bakterien, Spirillen oder ob Crenothrix und Beggiatoa im Wasser enthalten sind. Über erstere vergl. S. 341, über letztere folgendes Kapitel S. 588—590.

Die andere Methode der direkten Prüfung besteht in der mikroskopischen Durchsuchung des Bodensatzes, welchen ein Wasser nach längerem (24stündigem) Stehen[5]) bildet. Man giebt zu diesem Behufe nach gehörigem Umschütteln einen Teil des zu untersuchenden Wassers oder, wenn sich schon ein Bodensatz gebildet hat, diesen mit etwas Wasser in ein reines Spitzglas. (Es mag hier gleich eingeschaltet werden, daß das Reinigen von Gläsern,

[5]) Man kann die Bildung eines Bodensatzes auch dadurch unterstützen, daß man etwas Alaunlösung und Ammoniak zum Wasser setzt und tüchtig umrührt.

Digitized by Google

namentlich solcher, die noch nie zu chemischen Arbeiten gebraucht wurden, auf die Weise geschehen muß, daß man dieselben aufeinanderfolgend mit starker Kalilauge, conc. Schwefelsäure und mit destilliertem Wasser ausspült.)

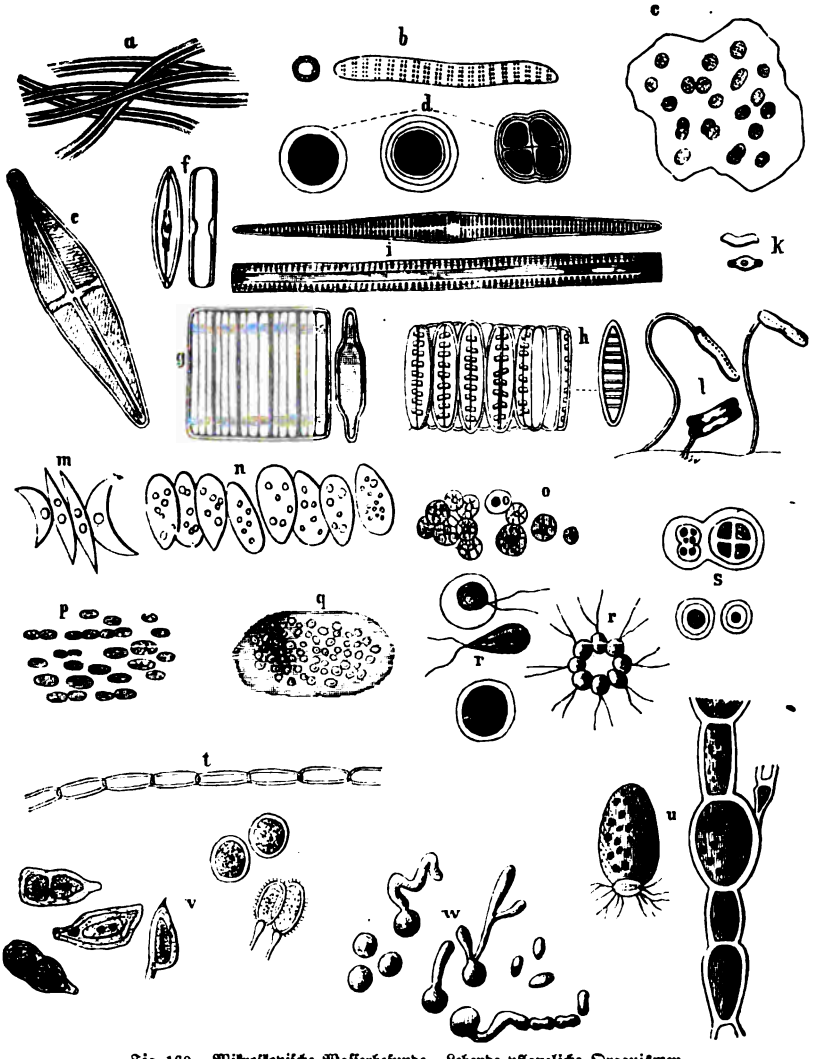


Fig. 160. Mikroskopische Wasserbefunde. Lebende pflanzliche Organismen.

1. Phykochromhaltige Algen: a Hypheothrix coriacea. b Oscillaria viridis. c Aphanocapsa parietina. d Chroococcus turgidus. — 2. Diatomeen: e Stauroneis Phoenicenteron. f Navicula viridula. g Fragilaria virescens. h Odontidium hiemale. i Synedra ulna. k Achnanthidium microcephalum. l Achnanthes exilis. — 3. Palmellaceen: m Scenedesmus acutus. n Scenedesmus obtusus. o Protococcus coccoma. p Stichococcus bacillaris. q Palmella cruenta. r Schwärmsporen von Stephanosphaera pluvialis (Vergr. 390). s Pleurococcus vulgaris. — 4. Confervaceen: t Conferva bombycina. u Faden und Schwärmspore von Oedogonium ciliatum, ersterer 250, letztere 350 vergr. — 5. Sporen von Rost- und Brandpilzen: v Sporen von Puccinia (Vergr. 300). w Reife und keimende Sporen von Ustilago. (Vergr. 400).

Digitized by Google

Ein Teil des Bodenſatzes wird mittelſt einer ſterilisierten Pipette herausgefiſcht, auf ein reines Deckgläschen gegeben und auf dieſes ein hohler Objektträger, deſſen Rand mit etwas Vaſelin beſtrichen iſt, mit der Höhlung nach unten ſo aufgedrückt, daß der Tropfen in die Höhlung kommt. Der Objektträger ſamt dem anhaftenden Deckglas wird alsdann umgedreht und das Deckglas noch etwas angedrückt, ſo daß es dicht aufliegt und das Waſſer vor Verdunſtung geſchützt iſt. Das ſo hergeſtellte Präparat dient zur längeren und öfteren Durchmuſterung. In den Bodenſätzen findet man zumeiſt viel unorganiſche Stoffe, wie Quarz und ſonſtige Erdteilchen, Eiſen-

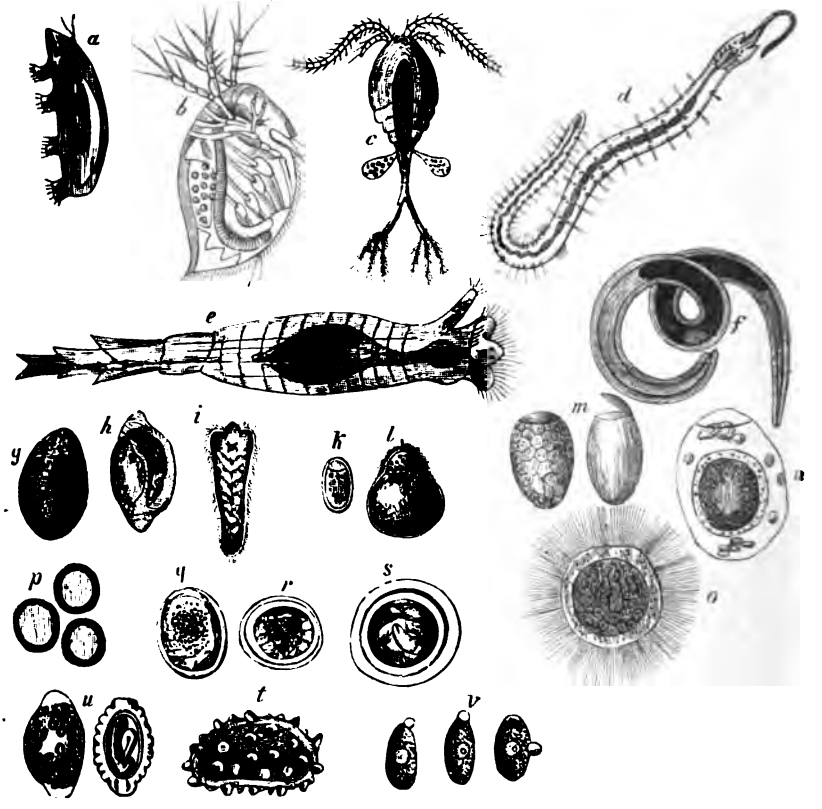


Fig. 161. Mikroſkopiſche Waſſerbefunde. Lebende tieriſche Organismen.

a Waſſerbärttierchen. b Daphnia pulex. c Cyclops quadricornis. d Nais proboscidea. e Rotifer vulgaris. f Anguillula fluviatilis. g Ei von Distomum hepaticum in der Furchung, 0,13 mm lang. h Daſſelbe mit Embryo. i Freier Embryo von Distomum hepaticum. k Ei von Distomum lanceolatum, 0,04 mm lang. l Freier Embryo von Distomum lanceolatum. m Ei von Botriocephalus latus mit und ohne Dotter, 0,07 mm lang. n Embryo von Botriocephalus latus im Ei. o Derſelbe ausgeſchlüpft in Flimmerhülle. p Eier von Taenia Echinococcus (Vergr. 200). q Ei von Ascaris megalocephala mit erſter Schicht des Chorion (Vergr. 130). r Daſſelbe mit erſter und zweiter Schicht (Vergr. 160). s Daſſelbe mit allen drei Schichten und Embryo (Vergr. 180). t Reifes Ei von Ascaris lumbricoides (Vergr. 200). u Eier von Eustrongylus Gigas 0,06 mm lang. v Unbefruchtete Eier von Filaria papillosa (Vergr. 200).

Digitized by Google

niederſchläge (braune amorphe Maſſen, welche ſich in wenig Salzſäure löſen), dann aber ſehr häufig Diatomeenſchalen und lebende Diatomeen, Chitinhüllen von kleinen Tieren, Fäden von Wolle, Baumwolle, Leinen, Pflanzenreſte ꝛc. Vielfach ſind dieſe Maſſen durchwebt von Crenothrix-, Leptothrix-, Beggiatoa-, Algen- und Schimmelfäden, zwiſchen welchen ſich Infuſorien (Paramecien, Oxytricha, Euglena, Vorticellen oder Radiolarien ꝛc.) herumtummeln.

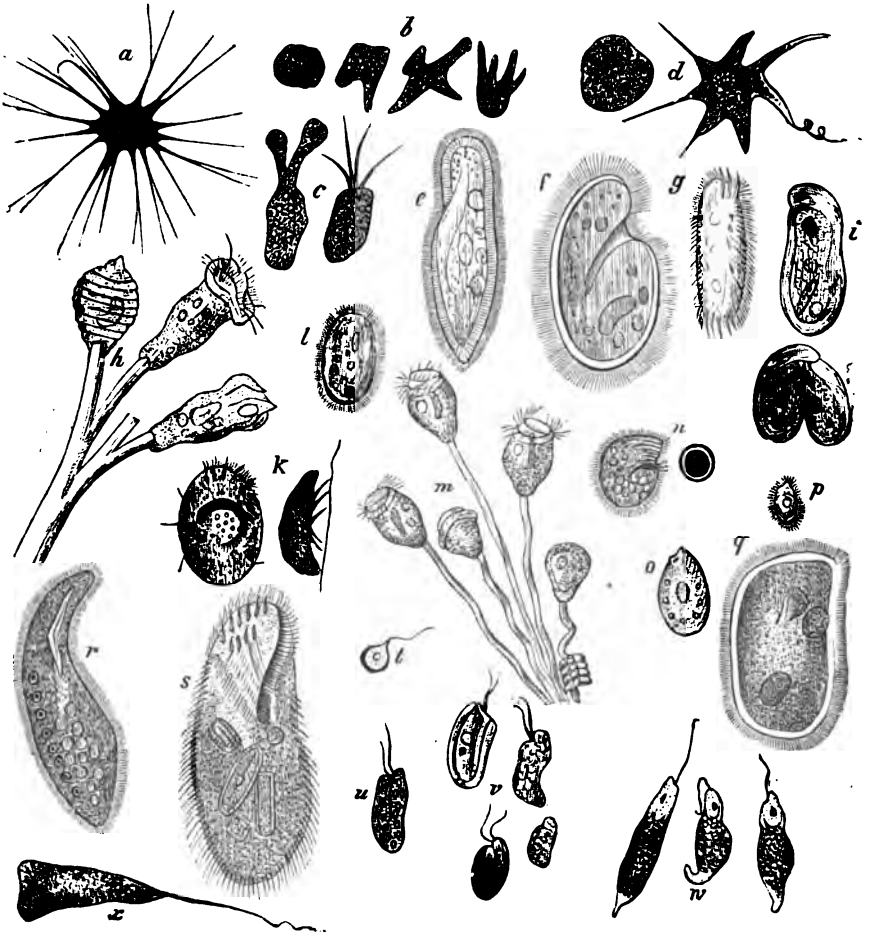


Fig. 162. Mikroſkopiſche Waſſerbefunde. Lebende tieriſche Organismen. (Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Vergrößerung.)

1. Rhizopoden: a Amoeba porrecta (180). b Amoeba diffluens (200). c Petalopus diffluens (200). d Podostoma filigerum (200). — 2. Wimperinfuſorien: e Paramaecium Aurelia (150). f Paramaecium putrinum (300). g Oxytricha Pellionella (200). h Epistylis plicatilis (200). i Chilodon cucullus (200). k Euplotes Charon (300). l Glaucoma scintillans (250). m Vorticella microstoma (200). n Colpoda cucullus (250). o Enchelys arcuata (150). p Cyclidium glaucoma (250). q Nassula ornata (150). r Loxodes rostrum (200). s Urostyla grandis (200). — 3. Geiſſelinfuſorien: t Monas lens (350). u Chilomonas paramaecium (350). v Cryptomonas polymorpha (350). w Euglena viridis (350). x Peranema trichophorum (350).

Digitized by Google

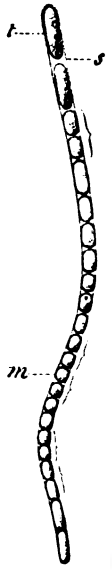


Fig 163. Faden von Crenothrix mit differenzierter Scheide und Gliedern.

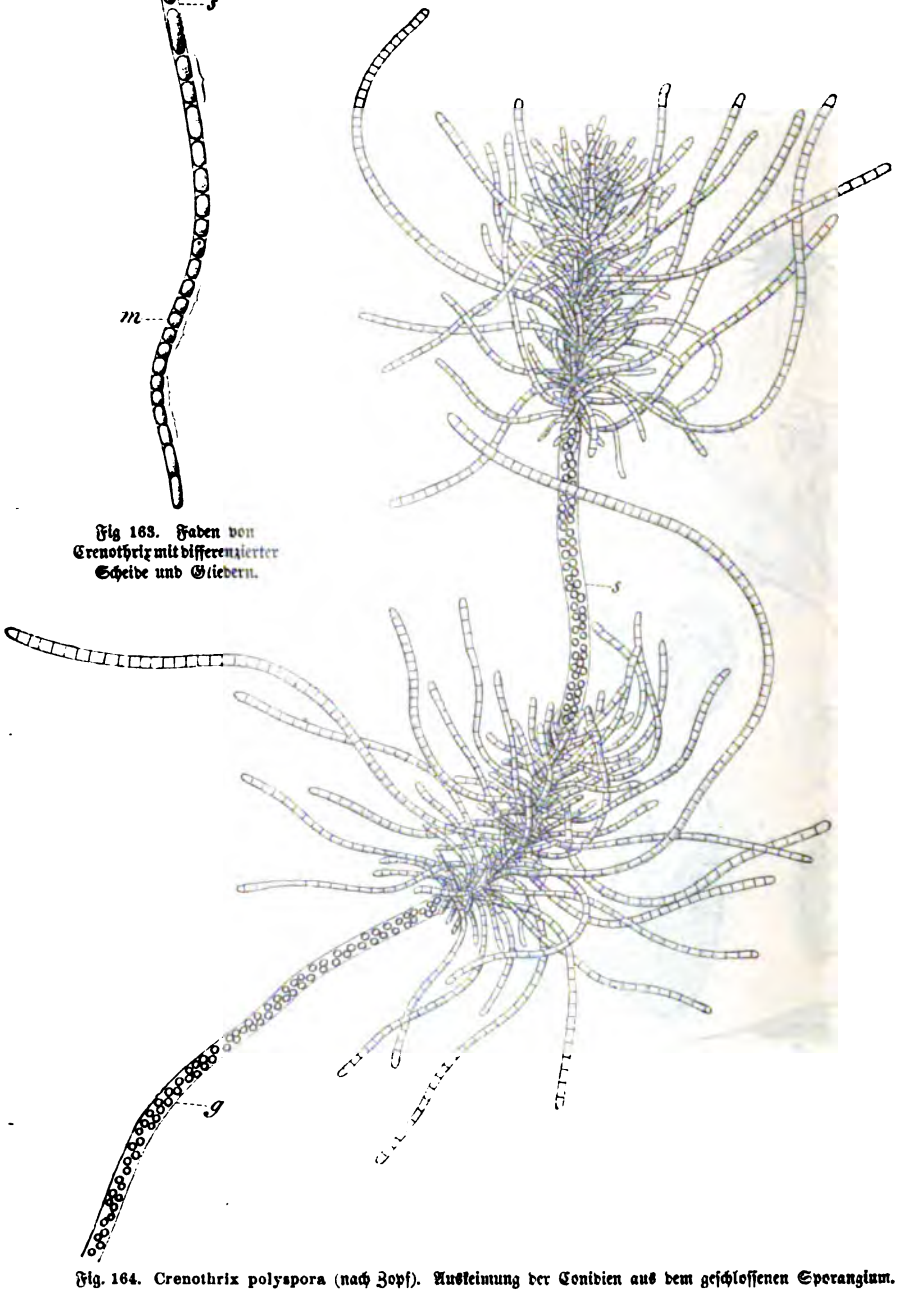


Fig. 164. Crenothrix polyspora (nach Zopf). Auskeimung der Conidien aus dem geſchloſſenen Sporangium.

Digitized by Google

Zur Veranschaulichung dieser Lebewesen mögen vorstehende Abbildungen[6]) dienen (vergl. Abbildungen auf S. 585, 586 u. 587).

Bei Brunnen, welche schlecht zugedeckt sind und in welche leicht Küchenabfälle geraten, oder in solchen, welche durch Erdgänge, die durch Ratten und Mäuse hergestellt werden, in direkter Verbindung mit Abortgruben stehen, findet man neben einer Unzahl von Infusorien und Radiolarien wohl auch Stärkekörner, Fleischfasern, die Eier von Spul- und Bandwürmern.

Bei starken Vergrößerungen sieht man auch Mikrokokken, Bakterien, nicht selten ganze Zoogloea-Massen (vergl. S. 340 und 341).

Über einige Formen von Schimmelpilzen vergl. S. 338.

Von den Fadenpilzen ist Crenothrix polyspora der häufigste (vergl. S. 588—590). Er kommt fast in jedem Brunnenwasser vor und bildet häufig in Wasserleitungen dichte Rasen, welche wie z. B. bei dem Berliner Leitungswasser zeitweise die Leitungsröhren verstopfen.

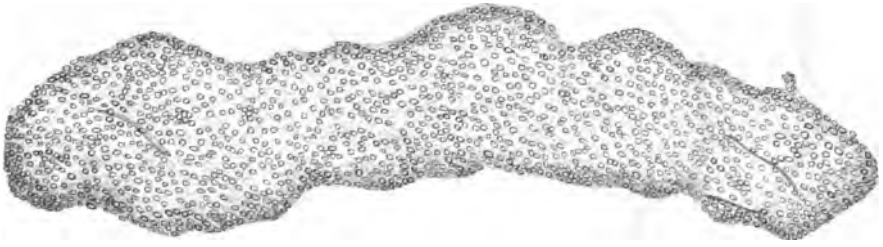


Fig. 165. Palmellen-Colonie von Crenothrix mit unzähligen Conidien.

Das Auftreten der Crenothrix, welche sehr eingehend von Zopf[7]) beschrieben ist, hat in mancher Hinsicht große Ähnlichkeit mit den spangrünen Algenpflanzen der Oscillarien, und steht im Bau und in der Entwicklung den Spaltpflanzen wie der Beggiatoa (vergl. weiter unten) sehr nahe.

Die Spore (Conidie) der Crenothrix polyspora, von größter Kleinheit wird umschlossen von einer zarten Membran, welche später durch Quellung in einen Gallertmantel übergeht. Darauf findet ein Auswachsen dieser Spore zu gegliederten Fäden statt, indem sich durch Einschnürung zunächst 2, dann 4 vegetative Zellen bilden; durch hierauf eintretende Streckung der Glieder und weitere Zweiteilung derselben verlängern sich solche Fäden allmählich. Gleichzeitig differenzieren sich die Seitenwände der einzelnen Glieder in 2 Lamellen, von denen die innere ein Bestandteil des Gliedes bleibt, während die äußere zu einer Scheide sich abgrenzt (vergl. Fig. 163).

Durch Heraustreten der einzelnen Glieder aus der Scheide, welche letztere die Eigenschaft besitzt zu vergallerten, erlangt jede einzelne Zelle die Fähigkeit, ebenso wie die Sporen sich durch weitere Teilung zu vermehren. Nicht selten tritt der Fall ein, daß sich die vegetativen Gliederfäden auch schon aus den Conidien entwickeln, bevor dieselben ihren Fruchtbehälter,

[6]) Aus C. Dammann: Die Gesundheitspflege. Berlin 1886.
[7]) W. Zopf: Untersuchung über Crenothryx polyspora. Berlin 1879.

Digitized by Google

Fig. 166. Eine Palmellen-Colonie von Crenothrix zur Faden-Colonie ausgekeimt.

Fig. 167. Bruchſtück eines alten durch Eiſen braun gefärbten Crenothrixfadens.

Fig. 170. In Teilung befindlicher Crenothrixfaden mit Bildung von Conidien.

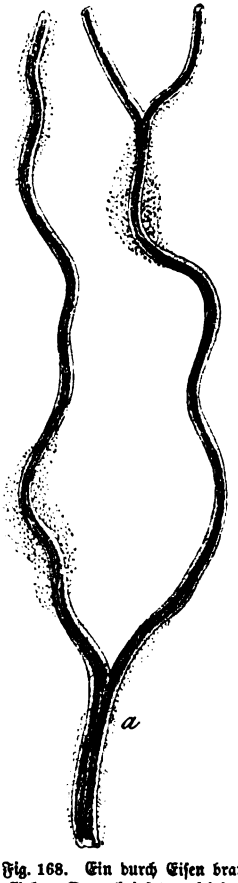


Fig. 168. Ein durch Eiſen braun gefärbter Crenothrixfaden, ſcheinbar verzweigt.

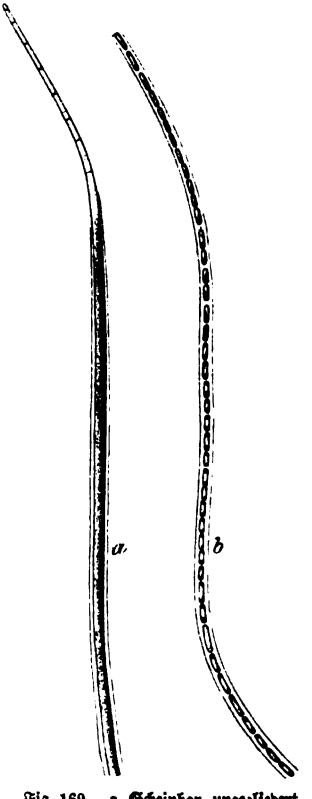


Fig. 169. a Scheinbar ungegliedert durch eingelagertes Eiſen, b derſelbe Faden nach Behandeln mit Salzſäure.

Digitized by Google

das Sporangium, verlassen haben. Die jungen Fäden durchbrechen hierbei die meist schon gallertartig gewordene Membran, um in das umgebende Wasser hineinzuwachsen. Da der Auskeimungsprozeß meist an ganzen Gruppen dicht gelagerter Conidien stattfindet, so bilden sich in der Regel große Fadenbüschel, welche die verschiedenen Altereszustände mit ihren wechselnden Dickenverhältnissen aufweisen.

Nicht unter allen Verhältnissen führt die Auskeimung der Conidie zur unmittelbaren Bildung vegetativer Fäden. Unter gewissen Ernährungsbedingungen findet zunächst eine Zweiteilung der Conidie statt, von denen jede durch wiederholte Teilung Tochterzellen bildet, welche in Bezug auf Form, Größe und sonstige Beschaffenheit die vollste Übereinstimmung mit der Conidie besitzen.

Diese den verschiedensten Generationen angehörenden Sporen nehmen eingebettet in eine gemeinsame Gallerthülle oft eine ziemlich bedeutende Ausdehnung an; und zwar machen diese Gallertkolonieen im Tegeler und Charlottenburger Reservoir die Hälfte des massigen, schleimigen Sediments aus.

Der Ähnlichkeit wegen, welche diese Gallertkolonieen mit den Entwicklungsstadien der Palmellaceen zeigen, werden diese Formen als Palmellenzustände (Fig. 165) bezeichnet. Werden die Gallertkolonieen in einem Tropfen Wasser kultiviert, so vermag jede Spore zu einem vegetativen Faden auszukeimen, so daß büschel- und rasenartige Vegetationsformen daraus entstehen.

Im Flußwasser nehmen die an und für sich farblosen Gallertmassen und Fäden sowie auch die von den Gliedern befreiten Scheiden nicht selten eine ziegelrote, olivengrüne oder dunkelbraune Färbung an und verlieren oft an Durchsichtigkeit, so daß ihre innere Struktur sogar gänzlich unkenntlich wird (Fig. 167). Jene Färbungen rühren von Eisenverbindungen her, die sich teils in, teils auf die Gallertmassen und Fäden zu lagern pflegen.

Durch sehr vorsichtige Anwendung von verdünnter Salzsäure gelingt es in diesen Fällen, das Eisen zu lösen, so daß nunmehr die Struktur des Crenothrixfadens wieder deutlich sichtbar wird (Fig. 169).

Beim Absterben des Crenothrixfadens entstehen oft an den Gliederstellen stark eingedrückte Partieen von rosenkranzartigen Formen, welche indes keine besondere Bedeutung für das Leben der Pflanzen zu haben scheinen.

Die vegetativen Gliederfäden vermögen sich zu etwas höher ausgebildeten Fäden zu entwickeln, die schließlich den Charakter einer Art Fruktifikation annehmen. Durch Querwände teilen sich die Gliederzellen zunächst in mehr oder minder niedrige Scheiben, vertikal zu diesen, also parallel zur Achse des Fadens tritt sekundäre Teilung ein, worauf die abgeschnürten Teile durch Abrundung kuglige oder sphärische Gestalt annehmen (siehe Fig. 170).

Dieses Stadium stellt die Bildung der Conidien dar, welche nunmehr in der vorhin beschriebenen 2fachen Weise im stande sind, entweder durch Palmellenbildung oder durch direkte Fadenbildung zu neuen Pflanzen auszuwachsen.

b) Bakteriologische Untersuchung.

Während die direkte mikroskopische Prüfung des Wassers, namentlich die des Bodensatzes uns zeigt, ob und welche niederen Tiere und

Digitized by Google

Pflanzen und welche Fadenpilze (Crenothrix) im Wasser enthalten sind, erfahren wir durch die zweite Art der bakteriologischen Prüfung, durch die Kultivierung in Nährgelatine, wie viele und wie viel verschiedene, auch welche Mikrokokken, Bacillen, Bakterien 2c. im Wasser leben.

Herstellung der Nährgelatine: 500 g feingehacktes, fast fettfreies Rindfleisch werden in einen etwa 2 Liter fassenden Kolben gebracht, mit 1 Liter gewöhnlichen Wassers übergossen und darin 24 Stunden lang an einem kühlen Ort, im Sommer womöglich im Eisschrank stehen gelassen. Das erhaltene Fleischwasser wird sodann durch ein mäßig dichtes Tuch filtriert, schließlich der ganze Brei darauf gegeben und dieser solange ausgepreßt, bis man 1000 cc Fleischwasser erhält. Dieses giebt man wieder in einen 2 Liter-Kolben, dazu 10 g Peptonpulver, 5 g Kochsalz und portionsweise 100 g reine feste Gelatine, worauf man das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Gelatine vollständig geschmolzen ist. Alsdann wird die Lösung neutralisiert, d. h. solange vorsichtig konzentrierte Sodalösung zugegeben, bis das rote Lackmuspapier (nicht zu stark) blau erscheint, worauf man zur Ausscheidung der Eiweißstoffe etwa $1^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, bis das sich ausscheidende Eiweiß zu großen Flocken, sich zusammengeballt hat. Man prüft noch einmal, ob die Gelatine auch alkalisch geblieben ist, eventuell giebt man noch etwas kohlensaures Natrium hinzu und filtriert durch ein Faltenfilter, indem man vorerst soweit als möglich dekantiert. Ist das erste Filtrat etwas getrübt, so giebt man dasselbe nochmals auf das Filter. Die Filtration führt man zur Vermeidung der Erstarrung der Gelatine am besten in dem angewärmten Koch'schen Dampfsterilisationsapparat (Figur 171) aus. Das Filtrat, welches klar und wenig gefärbt sein muß, ist die fertige Nährgelatine, welche nur noch sterilisiert zu werden braucht. Man verteilt sie zu diesem Behufe sogleich in vorher sterilisierte Reagensgläser, auf welche man dichte, etwa 1 cm in das Röhrchen hineinreichende Wattepfropfen aufgesetzt hat. Diese sowie alle Glassachen werden dadurch sterilisiert, daß man sie in einem Trockenschrank auf 150—160° C. 1 Stunde lang erhitzt, wobei die Watte schwach gebräunt wird. Nachdem man die Röhrchen (am besten 155 mm lang und 16 mm weit) 5—6 cm hoch mit Gelatine gefüllt hat, giebt man sie in einen runden Drahtkorb oder in ein Einsatzgefäß mit durchlochtem Boden und erhitzt sie $^1/_2$ Stunde lang in dem kochenden Dampfsterilisationsapparat (Fig. 171) und zwar an 3 aufeinanderfolgenden Tagen je 1 mal. Ist die Gelatine klar geblieben, so ist sie zum Gebrauch geeignet.

Anlegung der Plattenkulturen: Man bringt zunächst einige mit Gelatine gefüllte Röhrchen in warmes Wasser, um die Gelatine flüssig zu machen, wobei man eine höhere Temperatur als 35° C. vermeidet. Sodann öffnet man die durch Umschütteln gemischte Wasserprobe und darauf eines der Gelatineröhrchen, indem man den Wattepfropf durch Drehen herausnimmt. Das Gelatineröhrchen nimmt man zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand, den Wattepfropf klemmt man mit dem oberen Ende zwischen 2 andere Finger derselben Hand. Darauf mißt man mit einer durch Erhitzen sterilisierten Pipette 1 cc des Wassers ab,

Digitized by Google

läßt ihn in das Röhrchen fließen, schließt sofort wieder mit dem Pfropfen und mischt durch Umschwenken das Wasser mit der Gelatine möglichst gut, ohne den Pfropfen zu benetzen. Auf dieselbe Weise füllt man bei sehr unreinen Wässern ein Röhrchen mit $^1/_2$ oder $^1/_4$ cc Wasser oder verdünnt dieselben mit dem 10—100 fachen Volum sterilisierten Wassers und nimmt hiervon 1 cc.

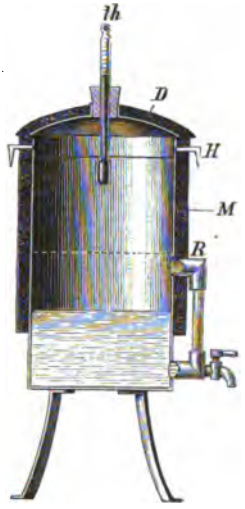


Fig. 171. Dampfsterilisationsapparat.

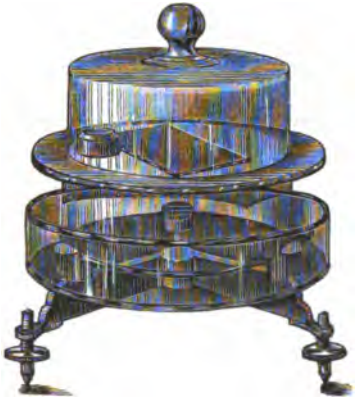


Fig. 172. Plattengießapparat.

Hierauf folgt das Ausgießen der Gelatine auf die Glasplatten. Dazu ist ein besonderer Plattengießapparat (Fig. 172) erforderlich, dessen obere Schale mit Wasser und Eisstücken gefüllt wird, damit die darauf gelegte Platte[8]) von mattem Glase kalt gehalten wird. Auf diese Platte bringt man zuerst eine kleine Wasserwage, um mittelst dieser den Apparat vollständig wagerecht zu stellen. Sodann legt man auf die große Glasplatte eine Platte für die Kultur, deren man mehrere vorher in einem Kasten von Stahlblech wieder durch Erhitzen auf 150—160° C. sterilisiert hat und im Kasten erkalten ließ.

Die Größe dieser Kulturplatten beträgt am besten 85/136 oder 105/130 mm. Nach dem Auflegen der Kulturplatte bedeckt man sogleich mit dem zum Apparate gehörigen Glassturze. Ist dies geschehen, so nimmt man den Wattepfropf von dem mit dem zu untersuchenden Wasser beschickten Gelatineröhrchen weg, sterilisiert in einer Flamme den oberen Rand des Röhrchens, stellt dieses zum Erkalten des Randes schief hin, gießt es schließlich auf die Kulturplatte aus, die Gelatine mit dem Rande des Röhrchens gleichmäßig verteilend und läßt die Gelatine erstarren.

Mehrere solcher Kulturen werden in einer sogenannten feuchten Kammer — 2 übereinander greifende flache Glasschalen — aufbewahrt, damit die

[8]) Statt der Platten benutzt man neuerdings auch die von Petri und Soyka eingeführten Doppeltschalen.

Digitized by Google

Pflanzen und welche Fadenpilze (Crenothrix) im Wasser enthalten sind, erfahren wir durch die zweite Art der bakteriologischen Prüfung, durch die Kultivierung in Nährgelatine, wie viele und wie viel verschiedene, auch welche Mikrokokken, Bacillen, Bakterien ꝛc. im Wasser leben.

Herstellung der Nährgelatine: 500 g feingehacktes, fast fettfreies Rindfleisch werden in einen etwa 2 Liter fassenden Kolben gebracht, mit 1 Liter gewöhnlichen Wassers übergossen und darin 24 Stunden lang an einem kühlen Ort, im Sommer womöglich im Eisschrank stehen gelassen. Das erhaltene Fleischwasser wird sodann durch ein mäßig dichtes Tuch filtriert, schließlich der ganze Brei darauf gegeben und dieser solange ausgepreßt, bis man 1000 cc Fleischwasser erhält. Dieses giebt man wieder in einen 2 Liter-Kolben, dazu 10 g Peptonpulver, 5 g Kochsalz und portionsweise 100 g reine feste Gelatine, worauf man das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Gelatine vollständig geschmolzen ist. Alsdann wird die Lösung neutralisiert, d. h. solange vorsichtig konzentrierte Sodalösung zugegeben, bis das rote Lackmuspapier (nicht zu stark) blau erscheint, worauf man zur Ausscheidung der Eiweißstoffe etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt, bis das sich ausscheidende Eiweiß zu großen Flocken, sich zusammengeballt hat. Man prüft noch einmal, ob die Gelatine auch alkalisch geblieben ist, eventuell giebt man noch etwas kohlensaures Natrium hinzu und filtriert durch ein Faltenfilter, indem man vorerst soweit als möglich dekantiert. Ist das erste Filtrat etwas getrübt, so giebt man dasselbe nochmals auf das Filter. Die Filtration führt man zur Vermeidung der Erstarrung der Gelatine am besten in dem angewärmten Koch'schen Dampfsterilisationsapparat (Figur 171) aus. Das Filtrat, welches klar und wenig gefärbt sein muß, ist die fertige Nährgelatine, welche nur noch sterilisiert zu werden braucht. Man verteilt sie zu diesem Behufe sogleich in vorher sterilisierte Reagensgläser, auf welche man dichte, etwa 1 cm in das Röhrchen hineinreichende Wattepfropfen aufgesetzt hat. Diese sowie alle Glassachen werden dadurch sterilisiert, daß man sie in einem Trockenschrank auf 150—160° C. 1 Stunde lang erhitzt, wobei die Watte schwach gebräunt wird. Nachdem man die Röhrchen (am besten 155 mm lang und 16 mm weit) 5—6 cm hoch mit Gelatine gefüllt hat, giebt man sie in einen runden Drahtkorb oder in ein Einsatzgefäß mit durchlochtem Boden und erhitzt sie $\frac{1}{2}$ Stunde lang in dem kochenden Dampfsterilisationsapparat (Fig. 171) und zwar an 3 aufeinanderfolgenden Tagen je 1 mal. Ist die Gelatine klar geblieben, so ist sie zum Gebrauch geeignet.

Anlegung der Plattenkulturen: Man bringt zunächst einige mit Gelatine gefüllte Röhrchen in warmes Wasser, um die Gelatine flüssig zu machen, wobei man eine höhere Temperatur als 35° C. vermeidet. Sodann öffnet man die durch Umschütteln gemischte Wasserprobe und darauf eines der Gelatineröhrchen, indem man den Wattepfropf durch Drehen herausnimmt. Das Gelatineröhrchen nimmt man zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand, den Wattepfropf klemmt man mit dem oberen Ende zwischen 2 andere Finger derselben Hand. Darauf mißt man mit einer durch Erhitzen sterilisierten Pipette 1 cc des Wassers ab,

Digitized by Google

läßt ihn in das Röhrchen fließen, schließt sofort wieder mit dem Pfropfen und mischt durch Umschwenken das Wasser mit der Gelatine möglichst gut, ohne den Pfropfen zu benetzen. Auf dieselbe Weise füllt man bei sehr unreinen Wässern ein Röhrchen mit $^1/_2$ oder $^1/_4$ cc Wasser oder verdünnt dieselben mit dem 10—100 fachen Volum sterilisierten Wassers und nimmt hiervon 1 cc.

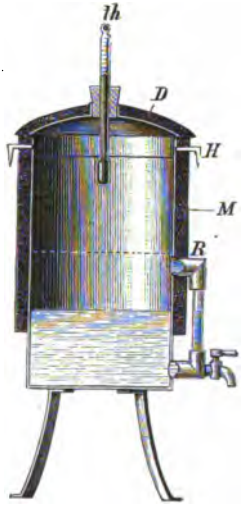


Fig. 171. Dampfsterilisationsapparat.

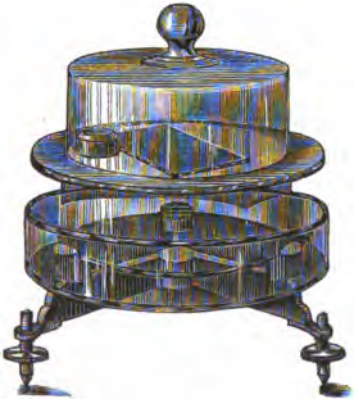


Fig. 172. Plattengießapparat.

Hierauf folgt das Ausgießen der Gelatine auf die Glasplatten. Dazu ist ein besonderer Plattengießapparat (Fig. 172) erforderlich, dessen obere Schale mit Wasser und Eisstücken gefüllt wird, damit die darauf gelegte Platte[8]) von mattem Glase kalt gehalten wird. Auf diese Platte bringt man zuerst eine kleine Wasserwage, um mittelst dieser den Apparat vollständig wagerecht zu stellen. Sodann legt man auf die große Glasplatte eine Platte für die Kultur, deren man mehrere vorher in einem Kasten von Stahlblech wieder durch Erhitzen auf 150—160° C. sterilisiert hat und im Kasten erkalten ließ.

Die Größe dieser Kulturplatten beträgt am besten 85/136 oder 105/130 mm. Nach dem Auflegen der Kulturplatte bedeckt man sogleich mit dem zum Apparate gehörigen Glassturze. Ist dies geschehen, so nimmt man den Wattepfropf von dem mit dem zu untersuchenden Wasser beschickten Gelatineröhrchen weg, sterilisiert in einer Flamme den oberen Rand des Röhrchens, stellt dieses zum Erkalten des Randes schief hin, gießt es schließlich auf die Kulturplatte aus, die Gelatine mit dem Rande des Röhrchens gleichmäßig verteilend und läßt die Gelatine erstarren.

Mehrere solcher Kulturen werden in einer sogenannten feuchten Kammer — 2 übereinander greifende flache Glasschalen — aufbewahrt, damit die

[8]) Statt der Platten benutzt man neuerdings auch die von Petri und Soyka eingeführten Doppeltschalen.

Digitized by Google

Gelatine nicht trocken wird, zu welchem Zwecke man auf den Boden der Glasschale eine mit $^1/_{1000}$ Quecksilberchlorid angefeuchtete Scheibe Filtrierpapier legt. Die Plattenkulturen selbst stellt man, wenn mehrere Kulturen angesetzt werden sollen, auf Glasbänken übereinander. Wenn die Kulturen auf diese Weise bei mäßiger Wärme (etwa 18° C.) aufbewahrt werden, so sind die Kolonieen, welche sich aus den einzelnen Bakterien gebildet haben, nach 1—2—3 Tagen so weit gediehen, daß man sie zählen kann. Zu diesem Behufe legt man die Platte auf eine sogenannte Zählplatte, eine durch Gravierung in Quadratcentimeter und Quadratmillimeter geteilte Glasplatte, und zählt sämtliche in 1 qcm oder 1 qmm liegende Kolonieen. Letzteres wiederholt man an mehreren (6—10) Stellen der Platte und nimmt zuletzt das Mittel aus den erhaltenen Zahlen. Die Mittelzahl mit der Anzahl Quadratcentimeter, welche die Gesamtfläche der Gelatine bedeckt, multipliziert, giebt die in 1 cc oder $^1/_2$ cc 2c. Wasser enthaltenen Keime an, von welchen jeder eine mit unbewaffnetem Auge sichtbare Kolonie gebildet hat. Bei Anwendung von $^1/_2$, $^1/_4$ oder $^1/_5$ cc Wasser wird die Anzahl auf 1 cc Wasser umgerechnet.

Mindestens ebenso wichtig als die Zahl der in 1 cc enthaltenen Keime ist die Art dieser Bakterien. Es ist nicht notwendig, diese für jede Kolonie festzustellen, sondern es genügt, die auf einer Platte sich vorfindenden Kolonieen solange untereinander makroskopisch und mikroskopisch zu vergleichen, bis man herausgefunden hat, welche Kolonieen gleich und welche ungleich bzw. wieviel verschiedene Arten von Bakterien im Wasser enthalten sind.

Anhaltepunkte zur Beurteilung des Wassers.

Bei der Beurteilung eines Wassers kommt es vor allem darauf an, zu wissen, welchen Zwecken das Wasser dienen soll. Die Anforderungen, welche an ein Wasser, das als Trinkwasser dienen soll, gestellt werden müssen, sind wesentlich andere als diejenigen, welche man von einem Wasser für technische Zwecke verlangt. Daß weiches, reines Wasser zu allen Zwecken tauglich ist, ist selbstverständlich, doch da solches nicht überall zu haben, im Gegenteil verhältnismäßig selten ist, und die Wässer nach ihrer quantitativen Zusammensetzung außerordentlich verschieden sind, so müssen wir in Bezug auf diese bestimmte Anforderungen stellen, die aber je nach der Art und Weise der Verwendung verschieden sind.

1. Was die Anforderungen für technische und gewerbliche Zwecke betrifft, so sind dieselben ebenfalls wieder verschieden.

Soll ein Wasser als Kesselspeisewasser dienen, so ist ein solches von großer Härte durch Bildung von Kesselstein sehr von Nachteil, namentlich wenn viele lösliche Magnesiumsalze, speziell Chlormagnesium die Härte bedingen. Ferner sind Ammoniumsalze, viel gelöster Sauerstoff, Humussubstanzen und Fett, von Maschinenölen herrührend, für Kesselwände gefährlich, weil sie corrodierend auf dieselben einwirken. (Auch ein größerer Gehalt an Chlormagnesium kann nach dieser Richtung gefährlich sein, da dieses durch Hitze zersetzt wird und Salzsäure abgiebt.)

Wasser für Papierfabriken soll weich und namentlich eisenfrei sein. Ebenso solches für Färbereien, Druckereien, Bleichereien und Leimfabriken. Bei der Zuckerfabrikation wirkt ein stark salpeterhaltiges Wasser in hohem Grade melassebildend, ebenso, aber in geringerem Grade, ein Wasser mit viel Sulfaten und Alkalicarbonaten.

Digitized by Google

Für Nahrungsmittel- bzw. Gährungsgewerbe sind im wesentlichen dieselben Anforderungen zu stellen, wie an ein Genußwasser. Bei der Liqueurfabrikation ist hartes Wasser insofern unangenehm, als durch den Alkoholgehalt Trübungen auftreten können, welche sich nur sehr langsam absetzen. Speziell für die Brauerei und Brennerei soll Wasser verwendet werden, das möglichst wenig Mikroorganismen und organische Substanzen oder auch Fäulnisstoffe enthält, weil dadurch Nebengährungen entstehen und diese das Aroma und den Geschmack des Gährungsproduktes beeinträchtigen können. Derartige Wässer sind auch für den Molkereibetrieb nachteilig, weil die in schlechtem Wasser gereinigten Gefäße solche für die Rahmsäuerung schädliche Mikroorganismen zurückhalten und weil Butter mit schlechtem Wasser gewaschen bald ranzig und faulig wird.

2. Die Anforderungen an ein gutes Trinkwasser gipfeln darin, daß das Wasser rein ist und angenehm frisch schmeckt. Es soll daher vor allem klar, ungefärbt, geruchlos und angenehm kühl sein; es soll ferner keine Bestandteile enthalten, welche in reinen natürlichen Wässern entweder nicht oder nur in geringeren Mengen vorkommen. Solche Bestandteile können sein:

a) mineralischer bzw. chemischer,

b) organisierter Natur.

a) An chemischen Bestandteilen soll ein Wasser im allgemeinen, wenn es Anspruch auf ein gutes Genußwasser haben soll, nicht über ein gewisses Maß enthalten, namentlich sollen einzelne Bestandteile nicht in dem Maaße in dem Wasser enthalten sein, daß es dadurch zum Mineralwasser wird. Man hat, um einen allgemeinen Anhaltepunkt zu geben, wie viel von einzelnen Bestandteilen in einem guten Wasser enthalten sein können, Zahlen für dieselben aufgestellt, jedoch nicht zu dem Zweck, um dieselben überall als Grenzzahlen zu betrachten, über die hinaus ein Wasser diese Bestandteile nicht enthalten darf, wenn es nicht als schlecht oder als unrein oder gar als gesundheitsschädlich angesehen werden soll. Wirkliche Grenzzahlen können nur dadurch gefunden werden, daß man reine d. h. von irgend welchen Zuflüssen freie Quell- oder Grundwässer derselben Erd- oder Gesteinsformation der betreffenden Gegend untersucht und die gefundenen Zahlen als Norm für die einzelnen Bestandteile aufstellt.

Findet man dann die meisten Bestandteile in wesentlich erhöhtem Maße und noch einige chemische Merkmale der Verunreinigung dazu, so läßt sich erst sagen, daß das betreffende Wasser nicht mehr reines d. h. von Zuflüssen freies Wasser ist. Beziehen sich die oben genannten Merkmale auf einen größeren Gehalt an Salpetersäure, salpetriger Säure, Ammoniak, organischer Substanz und auch Chloriden, so läßt sich sagen, daß die Zuflüsse von Fäulnisherden tierischer Stoffe herrühren, daß das Wasser schlecht und im allgemeinen gesundheitsnachteilig ist, unter Umständen aber (wenn die Erreger von Krankheiten in demselben enthalten sind) geradezu gesundheitsgefährlich sein kann. Bestehen genannte Merkzeichen darin, daß nur eine erhöhte Menge organischer Substanz gefunden wird, so muß angenommen werden, daß die Zuflüsse nur von pflanzlichen Zersetzungsherden herrühren und daher ungefährlich sind, wenn auch das Wasser an Geschmack, Geruch und Ansehen schlecht sein mag. Diejenigen Mengen, welche nur einen allgemeinen Anhaltepunkt darüber geben sollen, wie viel etwa von den einzelnen Bestandteilen in einem guten Wasser gefunden werden, sind folgende:

1 l brauchbares Wasser kann enthalten: 300—500 mg Abdampfrückstand, 100 bis 200 mg Calcium- und Magnesiumoxyd (10—20 deutsche Härtegrade), 20—35 mg Chlor, 30—100 mg Schwefelsäure, 10—30 mg Salpetersäure und soviel organische Substanz, daß zu deren Oxydation 5—8 mg Kaliumpermanganat verbraucht werden; außerdem soll es weder salpetrige Säure, noch Ammoniak, noch Schwefelwasserstoff enthalten.

b) Außer den chemischen Bestandteilen kann Wasser auch noch organisierte

Digitized by Google

Wesen enthalten, wie wir bei Beschreibung der mikroskopischen und bakteriologischen Methode gesehen haben. Wasser, welches neben Crenothrix- und anderen Pilzfäden sowie neben Infusorien viel Diatomeen enthält, dürfte Zuflüsse von mehr pflanzlichen Zersetzungsherden erhalten haben und solches Wasser ist zwar unrein, aber deswegen nicht immer gesundheitsschädlich. Finden sich aber neben den chemischen Anzeichen der Fäulnis auch die verschiedensten Pilzfäden, Zoogloeen von Bakterien, Infusorien und Radiolarien aller Art oder gar die Eier von Spul- und Bandwürmern, so kann mit Bestimmtheit auf Zuflüsse tierischer Art geschlossen werden, und solches Wasser ist im allgemeinen gesundheitsnachteilig und kann in speziellen Fällen direkt gesundheitsschädlich werden.

Was die Beurteilung auf Grund der bakteriologischen Untersuchung betrifft, so wird ein Wasser, welches Zuflüsse pflanzlicher oder tierischer Zersetzungsherde erhält, viel und vielerlei Bakterien enthalten. In beiden Fällen hat, wie gesagt, das Wasser eine Verunreinigung erfahren und es können unter den vielen unschädlichen Mikroorganismen zu Zeiten auch solche enthalten sein, welche der Gesundheit schädlich sind. Eine große Anzahl von Bakterien und besonders verschiedener Arten deutet also fast immer auf die Möglichkeit einer Infektion hin. Solche Infektionsmöglichkeit ist aber bei allen Oberflächenwässern, Bächen, Flüssen, Seen, namentlich bei solchen stark bewohnter Gegenden — solche Wässer sollen, wenn sie sonst chemisch rein sind, nur nach genügender Filtration genossen werden — gegeben oder bei Brunnen, welche gegen das Eindringen von Staub von oben her nicht genügend geschützt sind, oder drittens durch Zuflüsse stark bakterienhaltiger Wässer. Oberflächenwässer und Brunnenwässer, welche chemisch gut und nicht durch faulige Zuflüsse verunreinigt sind, können daher zum Genusse zulässig gemacht werden, erstere durch Filtration, letztere durch genügenden Abschluß nach oben. Wässer aber, welche Zuflüsse von Fäulnisherden erhalten, sind vom Genusse auszuschließen oder es müssen, wenn es Wasser aus Brunnen ist, diese gründlich gereinigt und so umgebaut werden, daß Zuflüsse überhaupt nicht mehr stattfinden können. In welcher Weise derartige Neubauten und Neuanlagen von Brunnen geschehen sollen, dafür hat F. Hüppe[8]) hygienisch-technische Vorschriften gegeben, welche von großem allgemeinen Interesse sind und daher mitgeteilt werden mögen.

Bei Anlage eines Brunnens, bei welchem der Brunnenkessel vor jeder unmittelbaren Verunreinigung und Infektion geschützt sein soll, ist notwendig, daß:

1. die ganze Umgebung nivelliert wird, sodaß alles auffallende Wasser und aller Schmutz durch natürliches Gefälle stets vom Brunnen weg und niemals zu ihm hingeführt wird (wie es die Lage des Hofpflasters St und der Steinplatten Pl' in der beigegebenen Figur wiedergeben);

2. die wasserdichte Brunnenwand muß den Erdboden etwas überragen in Form eines mindestens 15 cm hohen Brunnenkranzes pl;

3. der Kessel oder Schacht des Brunnens muß auf dem Brunnenkranze pl durch in Cement gelegte, mit Falz zusammenstoßende Steinplatten Pl oder durch gußeiserne Deckel sicher abgeschlossen sein, welche Gedecke den Brunnenkranz mit ableitendem Gefälle überragen müssen. Diese Deckplatten müssen aber zur Ermöglichung der Circulation der Außenluft mit der Schachtluft Öffnungen L haben. Damit durch diese Öffnungen keine Verunreinigung des Kessels erfolgen kann, muß

4. das Brunnen- oder Pumphaus Br H dicht aufgesetzt werden, dessen Innenraum mit der Außenluft durch die Ventilationsöffnung V in Verbindung steht, welche durch ein feines Drahtgitter geschlossen ist;

5. das aus dem Brunnenauslauf Br A ausfließende Wasser muß sicher vom Brunnen weggeführt werden. Zu diesem Zwecke muß das aus dem Ausgusse a abfließende Wasser b direkt auf die schräg abfallenden Platten Pl' gelangen können.

---

[8]) Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1889. S. 15.

Digitized by Google

Damit ferner der Brunnenschaft von den ihn umgebenden Erdschichten aus keine Infiltration erfährt, muß

1. der Brunnenmantel bis in die wasserführende Schicht hinein oder mindestens 6 m tief vom umgebenden Erdboden aus, wasserdicht sein;

2. der Brunnenmantel bis in die wasserführende Schicht wasserdicht an das umgebende Erdreich, das Aushubterrain, angeschlossen werden, sodaß

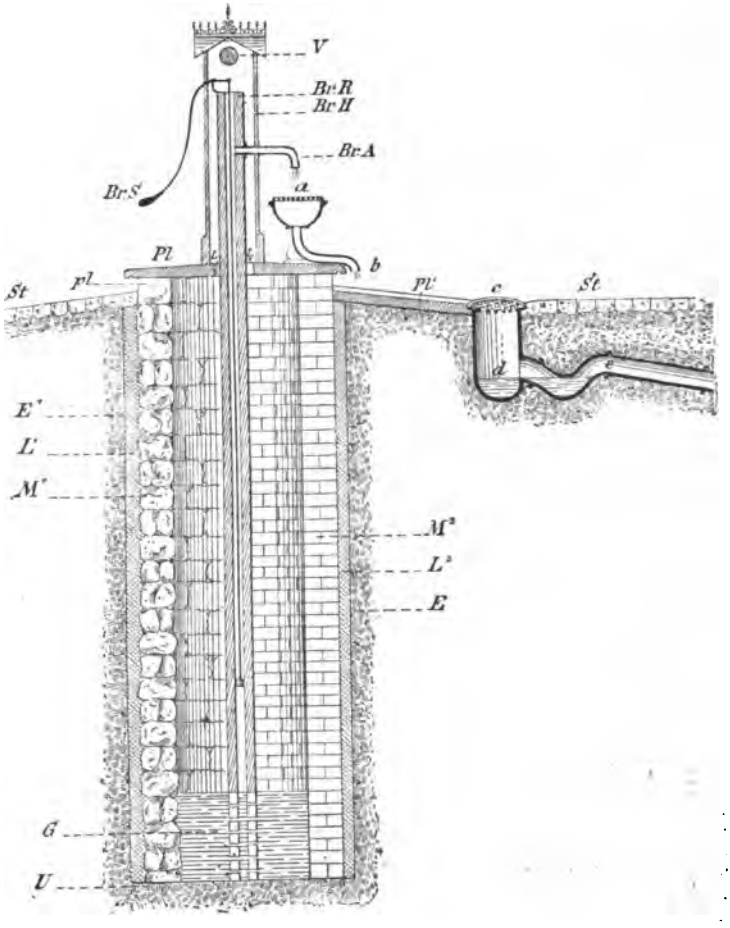


Fig. 178. Ein hygienischen Anforderungen entsprechender Brunnen.

3. nur der offene Boden des Schachtes wasserdurchlässig ist und allein als Eintrittsstelle für das Grundwasser dient.

In der Figur sind M_1 Bruchsteine und M_2 Ziegelsteine, beide sollen zur Dichtung in Cement- oder Traßmörtel gelegt und der ganze Brunnenmantel innen glatt mit Cementmörtel verputzt sein. Der Raum zwischen dem Aushubterrain und dem Brunnenmantel wird am besten mit Lehm, Letten, Thon oder selbst mit Cement oder Traß ausgestampft.

Digitized by Google

Eine weitere Forderung zur Reinhaltung eines Brunnenwassers ist die, daß der Boden des Brunnenschachtes, welcher allein die Filtration besorgt, etwa alle 2 Jahre gereinigt und von der sich dort ansammelnden Schlammschicht befreit wird.

B. Untersuchung von Schmutzwässern.

Für die große Anzahl von Schmutzwässern läßt sich zwar keine Anleitung zur Untersuchung geben, welche in jedem einzelnen Falle zur Richtschnur dienen könnte; denn die zu beantwortenden Fragen sind gar zu mannigfaltig und womöglich in jedem besonderen Falle verschieden. Aber es giebt wenigstens eine Art von Schmutzwässern, deren Untersuchung von einem allgemeinen Gesichtspunkte besprochen werden kann, nämlich die mit mehr oder weniger reichlichen Mengen organischer, fauliger oder fäulnisfähiger Stoffe.

Diese Art Schmutzwässer haben in landwirtschaftlicher Hinsicht ein mehrseitiges Interesse; einerseits weil auch die Abwässer der landwirtschaftlichen Nebengewerbe zu dieser Gruppe gehören, andererseits weil sie, zwar schädlich für Fischzucht, Viehtränke, Waschen, Spülen 2c., doch auch wieder Vorteile für die Landwirtschaft bringen können, wenn sie z. B. zur Berieselung benutzt werden.

Die sonstigen Schmutzwässer mit vorwiegend mineralischen und in landwirtschaftlicher Hinsicht schädlichen Verunreinigungen (z. B. freien Mineralsäuren, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Rhodanammonium (Gasfabriken), Ferro-, Zink-, Kupfersulfat bzw. Nitrat, Ferrochlorid 2c., 2c.) bieten für den Chemiker weniger Schwierigkeit und werden im allgemeinen unter Berücksichtigung der abnormen Bestandteile wie gewöhnliches Wasser untersucht.

Die Schmutzwässer mit größeren Mengen organischer Stoffe zeigen indes von den normalen Eigenschaften verschiedene Abweichungen, welche einer besonderen Berücksichtigung bedürfen.

Vielfach wird darüber geklagt, daß die Analysen verschiedener Chemiker gerade von dieser Art „Abwässer" erhebliche Differenzen zeigen und zu Unzuträglichkeit führen. Das ist nach meinen Erfahrungen einerseits in der Art der Probenahme, andererseits in der Art der Untersuchung begründet.

Probenahme.

Die Probenahme anlangend, so ist zu berücksichtigen, daß

1. die Abwässer aus Städten, Schlachthäusern und technisch-chemischen Fabriken nicht selten von Minute zu Minute in ihrem Gehalt wechseln. Um daher gute Mittelproben zu erhalten, ist es erforderlich, entweder von Zeit zu Zeit (alle 15 Minuten während etwa 2 Stunden und womöglich zu verschiedenen Tageszeiten) eine Weinflasche voll — die Flasche natürlich gut gereinigt, vorher mit dem betreffenden Wasser mehrmals ausgespült und mit ganz neuen Pfropfen verschlossen — zu füllen, die Einzelproben später in eine entsprechend große Flasche zusammenzugießen und

Digitized by Google

das Gemisch zur Analyse zu verwenden; oder von Zeit zu Zeit mit einem Schöpfgefäß Proben in ein größeres, vorher gut gereinigtes, mit dem Abwasser nachgespültes Faß zu geben, den Gesamtinhalt nach der Probenahme gehörig durchzumischen und hiervon Probe für die Untersuchung zu entnehmen.

2. Die Proben nicht zu gering zu entnehmen. Vielfach glaubt man mit einem Arzneifläschchen voll genug zu haben, während zu einer eingehenden Untersuchung mindestens 4—6 l erforderlich sind.

3. Wenn es sich darum handelt, gleichzeitig die Wirkung eines Reinigungsverfahrens (sei es Berieselung oder chemische Fällung mit mechanischer Abklärung) festzustellen, so ist zu berücksichtigen, daß das abfließende gereinigte Wasser dem auf- oder einfließenden ungereinigten Wasser entsprechen muß.

Hat man z. B. die Durchschnittsprobe für das ungereinigte Wasser alle 10 Minuten von 8—10 Uhr vormittags geschöpft und gebraucht das Wasser z. B. 3 Stunden, um die Reinigungsanlage (sei es Rieselfläche oder Klärvorrichtung) zu passieren, so beginnt man mit der Probenahme des gereinigten Wassers 3 Stunden nach Anfang der ersten Probenahme des ungereinigten Wassers, also erst um 11 Uhr und setzt diese, indem man ebenfalls alle 10 Minuten gleich große Einzelproben schöpft, bis 1 Uhr fort.

Als Anhaltepunkt, daß die Proben richtig entnommen, d. h. das gereinigte abfließende Wasser dem einfließenden ungereinigten entspricht, kann in den meisten Fällen das Chlor dienen, weil es, wenn keine Chloride zur Fällung verwendet sind, durch die Reinigungsmittel nicht beeinflußt zu werden pflegt. Es muß daher — unter evt. Berücksichtigung der Verdunstung des Wassers — der Chlorgehalt in den Durchschnittsproben des ungereinigten und gereinigten Wassers annähernd gleich sein.

Vorprüfung.

Die Vorprüfung derartiger Schmutzwässer erstreckt sich:

1. Auf äußeres Ansehen, ob klar oder wie getrübt (weißschlammig oder schwarzschlammig 2c.), ob klar filtrierbar und ob oder innerhalb welcher Zeit das Wasser sich klar absetzt.

2. Auf Farbe des filtrierten Wassers; diese kann nach S. 567 oder unter Umständen am Stammer'schen Farbenmaß (S. 443) gemessen werden; zu dem Zweck wird das mit Kalk gereinigte Wasser vor und nach der Sättigung mit Kohlensäure untersucht; auch ist anzugeben, ob und nach welcher Zeit eine Veränderung der Farbe des Wassers beim ruhigen Stehen an der Luft eintritt.

3. Auf Geruch; ob nach Schwefelwasserstoff, Rüben, Hefenwasser 2c. Zur sicheren Erkennung des Schwefelwasserstoffs hält man einen mit Bleiessig oder mit einer alkalischen Bleiessig-Lösung getränkten Streifen Papier in die Flasche und läßt evt. einige Zeit unter Bedecken der Flasche darin hängen. Der Geruch des Wassers tritt am deutlichsten beim Erwärmen auf 40—50° C. hervor.

Digitized by Google

4. Auf Reaktion; dieselbe ist mittelst empfindlichen Lackmuspapiers festzustellen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß Wässer beim längeren Stehen oder beim Eindampfen unter normalen Verhältnissen, indem Kohlensäure entweicht, schwach alkalisch zu reagieren pflegen.

Chemische Untersuchung.

Was die chemische Untersuchung anbelangt, so ist zu berücksichtigen, daß

1. in erster Linie die Untersuchung thunlichst gleich oder sobald als eben möglich nach der Probenahme ausgeführt wird; evt. ist anzugeben, wann nach der Probenahme die Untersuchung vorgenommen ist.

Die Abwässer dieser Art, mit viel organischen Stoffen, zersetzen sich nämlich selbst in gut verschlossenen Flaschen, besonders im Sommer ungemein schnell, indem einerseits organische Stoffe gasificiert, andererseits suspendierte organische Stoffe in Lösung gebracht werden.

Man wird daher, je nach der Zeit, welche seit der Probenahme bis zur Untersuchung verflossen ist, bald mehr, bald weniger an gelösten bzw. suspendierten organischen Stoffen finden.

2. die Untersuchung nach vollständig gleichen, von den betreffenden Chemikern jedesmal vorher vereinbarten Methoden erfolgt. Die Vereinbarung muß sich vorwiegend auf die Art der Bestimmung der suspendierten und gelösten Stoffe, Länge des Trocknens der Rückstände, Bestimmung der organischen Substanz, des organischen und Ammoniakstickstoffs, Schwefelwasserstoffs 2c. erstrecken.

Hierbei sei noch besonders betont, daß man bei Bestimmung der organischen Stoffe durch Chamäleon nicht nur je nach dem Verdünnungsgrad, sondern auch nach der Menge des ursprünglich zugesetzten Chamäleons in saurer und alkalischer Lösung sehr verschiedene Resultate erhält.

1. Bestimmung der suspendierten und gelösten organischen und unorganischen Stoffe.

a) Eine Menge von 250—1000 cc (je nach dem Gehalt an suspendierten Stoffen) wird durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, das Filter 2 mal mit wenig destilliertem Wasser nachgewaschen, das Filter bei 100—105° C. getrocknet, gewogen und eingeäschert. Die Asche minus Filterasche giebt die Menge der suspendierten Mineralstoffe, Gesamtrückstand minus Gesamtasche die Menge der suspendierten organischen Stoffe.

Sollen die suspendierten mineralischen Bestandteile näher untersucht werden, so löst man den Aschenrückstand in Salzsäure (oder Salpetersäure zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode) und verfährt wie sonst.

Das Gesamtfiltrat incl. Waschwasser oder ein aliquoter Teil desselben wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, 2 Stunden bei 100—105° C. im Trockenschrank nachgetrocknet und gewogen. Darauf wird der Rückstand — evt. mit Hülfe von Sauerstoffgas S. 203 — geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist, mit Ammoniumcarbonatlösung an-

Digitized by Google

gefeuchtet, getrocknet, schwach erhitzt und wieder gewogen. Letzteres Gewicht giebt die Menge der gelösten Mineralstoffe, ersteres Gewicht minus letzterem die Menge der organischen Stoffe, d. h. richtiger des Glühverlustes; denn dieser besteht auch zum Teil aus Ammonsalzen und chemisch gebundenem Wasser, welches durch Trocknen bei 100—105° C. nicht fortgeht. Bei Gegenwart von viel Gyps, Chloriden ist die letztere Menge sogar sehr erheblich, so daß der Glühverlust keinen Maßstab für die Menge der organischen Stoffe abgeben kann.

b) Vorstehendes Verfahren zur Bestimmung der suspendierten Stoffe ist aber unter Umständen langwierig und nicht genau, wenn wie häufig die betreffenden Schmutzwässer schlecht filtrieren; denn dann erfährt das Wasser schon während des Filtrierens eine Veränderung, welche das Resultat beeinträchtigt.

Man kann daher auch in der Weise verfahren, daß man einen Teil des gut durchgeschüttelten Wassers durch ein trocknes Faltenfilter filtriert und je 250 cc des unfiltrierten und filtrierten Wassers auf dem Wasserbade eintrocknet, 2 Stunden bei 100—105° C. trocknet, wägt, den gewogenen Rückstand bis zum Weißbrennen glüht, mit Ammoniumcarbonat durchfeuchtet, eintrocknet, zum Verjagen des Ammoniumcarbonats schwach erhitzt und wieder wägt. Die Differenz der Glühverluste des unfiltrierten und filtrierten Wassers giebt die Menge der suspendierten organischen Stoffe, sowie die Differenz der Glührückstände des unfiltrierten und filtrierten Wassers die Menge der suspendierten unorganischen Stoffe. Falls ein, freien Kalk enthaltendes gereinigtes Abwasser vorliegt, so leitet man erst überschüssige Kohlensäure ein und verfährt wie sonst; die dem freien Kalk entsprechende Menge Kohlensäure bringt man vom Gesamtrückstand in Abzug.

2. Alkalinität.

Zur Bestimmung der durch freien Kalk, Ammoniak ꝛc. bedingten Alkalinität titriert man 200 cc mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, indem man dieselbe auf CaO in mg pro 1 l ausdrückt.

3. Verbrauch an Chamäleon bzw. Oxydierbarkeit.

Die durch übermangansaures Kalium zu oxydierenden Stoffe werden stets in dem filtrierten Wasser bestimmt. Dabei ist, wenn gereinigtes und ungereinigtes Wasser vergleichend untersucht werden sollen, die Verdünnung so zu wählen, daß zu dem gleichen Volumen verdünnten Wassers annähernd eine gleiche Anzahl cc $^1/_{100}$ Chamäleonlösung verwendet wird.

Man verdünnt also entweder 25, 50 oder 100 cc des filtrierten Abwassers auf 1000 cc und nimmt hiervon entweder 25 oder 50 cc ꝛc., so daß die Flüssigkeit beim Kochen mit 20 cc $^1/_{100}$ Chamäleonlösung noch gerötet bleibt. Die Oxydation wird in alkalischer und saurer Lösung vorgenommen (vergl. S. 569). Aus der verbrauchten Menge Chamäleon wird, da hier außer organischen Stoffen auch Schwefelverbindungen oxydiert werden, die zur Oxydation erforderliche Menge Sauerstoff berechnet.

1 cc $^1/_{100}$ Chamäleon = 0,00008 mg Sauerstoff.

Digitized by Google

4. Oxydation des organischen Kohlenstoffs mit Chromsäure nach Degener.[9])

Diese bezieht sich auf die beim Eindampfen des Wassers nicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen, giebt daher nicht allen organischen Kohlenstoff, weil ein großer Teil der organischen Stoffe beim Eindunsten des Wassers sich verflüchtigt.

Je nach dem Gehalt des Wassers an organischen Stoffen werden 100 bis 1000 cc des filtrierten Wassers auf 20—30 cc eingedunstet, indem der etwa vorhandene freie Kalk vorher an Kohlensäure gebunden wird. Den Rückstand bringt man in einen Kolben, setzt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und erwärmt vorsichtig unter Umschwenken. Alsdann wird die Luft in dem Kolben mehrere Male zur gänzlichen Entfernung der Kohlensäure ausgesogen, das Ganze erkalten gelassen und mit etwa 10 g gepulvertem, saurem chromsaurem Kalium oder 5 g Chromsäure versetzt.

Man verschließt den Kolben in derselben Weise wie bei Boden S. 15 mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen, durch dessen eine Öffnung ein Trichterrohr bis auf den Boden der Flasche geht, dessen andere Öffnung ein Gas-Ableitungsrohr führt, welches zunächst mit 2 U-förmigen Chlorcalciumröhren und daran anschließend mit einem Kaliapparat in Verbindung steht. Nach Herstellung des Verschlusses setzt man durch das Trichterrohr ein Gemisch von 30 cc conc. Schwefelsäure und 20 cc Wasser zu, schließt den Hahn des Trichterrohrs und erwärmt 2—3 Stunden bei 40 bis 50° C., d. h. so lange, bis die Entwicklung sehr kleiner Gasblasen aufgehört hat und die Oberfläche der dunkelgrünen bis grüngelben Flüssigkeit spiegelglatt erscheint. Darauf erwärmt man etwa 20 Minuten auf 90—95° C., zuletzt einige Minuten zum Sieden und leitet weiter etwa 15 Minuten kohlensäurefreie Luft durch. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates giebt die Menge der aus organischen Stoffen gebildeten Kohlensäure und diese mit 0,2777 multipliziert den organisch gebundenen Kohlenstoff.

6. Schwefelwasserstoff.

Eine genaue Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in den an organischen Stoffen reichen Abwässern ist kaum möglich. Annähernd erfährt man denselben dadurch, daß man zunächst etwas Stärkekleister zu etwa 200 cc Wasser setzt und nun so lange titrierte Jodlösung hinzugefügt, bis Bläuung eintritt. Hierdurch erfährt man annähernd die erforderliche Menge Jodlösung. Jetzt giebt man diese auf einmal in einen Kolben, setzt rasch 200 cc des Wassers zu, schüttelt durch, setzt Stärkelösung zu und läßt noch soviel Jodlösung zufließen, bis eben Blaufärbung eintritt. Auf diese Weise vermeidet man eine teilweise Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs während des Titrierens.

Darstellung der Jodlösung: 6,327 g gereinigtes Jod werden schnell abgewogen und mit Hülfe von 9 g jodsäurefreiem Jodkalium[10]) in 200 cc Wasser gelöst; man

[9]) Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches 1882. S. 59.

[10]) Man prüft dasselbe auf Jodsäure dadurch, daß man eine mit Stärke versetzte Lösung mit etwas Salzsäure vermischt. Ist Jodsäure vorhanden, so wird Jod ausgeschieden und die Flüssigkeit blau. Wenn letztere ungefärbt bleibt, so ist das Jodkalium verwendbar.

Digitized by Google

giebt sodann die Lösung in einen $^1/_2$ l-Kolben mit Gasstöpsel, füllt bis zur Marke auf und mischt. 100 cc dieser $^1/_{10}$ Normallösung werden (in einem Literkolben mit Glasstöpsel) auf 1000 cc verdünnt und letztere ($^1/_{100}$ Normallösung) zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in dem Wasser benutzt. 1 cc dieser Jodlösung ist = 0,0012654 g Jod = 0,00017 g Schwefelwasserstoff.

Zur Prüfung des Jodtiters kann man 2,476 g reinstes unterschwefligsaures Natrium zu 1 l lösen und diese Lösung durch Zusatz von Stärkelösung gegen die Jodlösung titrieren. 20 cc der Natriumsalzlösung müssen im Falle der Richtigkeit des Titers — und der Reinheit des Natriumsalzes — genau durch 20 cc der Jodlösung eben blau gefärbt werden. (Zur genauen Feststellung des Jodgehaltes vergl. Fresenius: Quantitative Analyse 6te Aufl. S. 489.)

Stärkelösung: 1 Teil reinste Stärke werden mit 100 Teilen kalten Wassers nach und nach angerührt und unter stetem Umrühren zum Kochen erhitzt. Dann läßt man erkalten und gießt die Flüssigkeit von einem etwaigen Bodensatz ab (vergl. auch unter Lösungen No. 24 am Schluß). Stärkelösung und Natriumsalzlösung müssen vor jedem Versuch frisch zubereitet werden.

Wenn die Titration der Abwässer wegen starker Färbung 2c. mit Jodlösung nicht möglich ist, so kann man auch mit ammoniakalischer Silberlösung versetzen, das ausgeschiedene Schwefelsilber filtrieren, in Salpetersäure lösen, wieder als Chlorsilber fällen und wägen. 1 Teil Ag Cl = 0,1164 g Schwefelwasserstoff.

Aber auch diese Methode ist nicht genau, weil die organische Substanz in diesen Wässern leicht Silberlösung reduziert.

Unter Umständen (bei schwachem Gehalt) kann man die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs auch kolorimetrisch ausführen, indem man zu etwa 100 cc Wasser 1 cc Nitroprussidnatrinm (2 g dieses Salzes pro 1 l Wasser) setzt und die entstehende Violettfärbung mit einer Skala vergleicht, welche man sich aus je 2 cc Natronlauge (1 : 2), 1 cc Nitroprussidnatriumlösung und x cc eines Schwefelwasserstoffwassers von genau bestimmtem Gehalt und durch Verdünnen des Ganzen bis zu 100 cc hergestellt hat.

7. Ammoniak.

Je nach dem Gehalt werden 250, 500 oder 1000 cc des filtrierten Wassers in einer geräumigen Retorte mit gebrannter Magnesia versetzt, am vorgelegten Kühler entsprechend lange destilliert, indem das Destillat in einer Vorlage mit titrierter Schwefelsäure aufgefangen und letztere zurücktitriert wird. Bei der leichten Zersetzbarkeit der N-haltigen Verbindungen dieser Art Abwässer wird leicht zu viel Ammoniak erhalten.

8. Suspendierter und gelöster organischer Stickstoff und Ammoniak.

Je 200 cc des gut durchgemischten unfiltrierten und des durch ein trocknes Filter filtrierten Abwassers — bei geringhaltigen Wässern 500 cc, bei gehaltreicheren 100 cc — werden behufs Zerstörung der Salpetersäure mit etwas saurem schwefligsauren Natrium, Eisenchlorid und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, in Hoffmeister'schen Glasschälchen unter Zusatz von etwas Gyps zur Trockne verdampft, der trockne Rückstand samt Glasschälchen zerdrückt, entweder verlustlos in einen Kolben gebracht und nach Kjeldahl (S. 150) oder mit Natronkalk verrieben und nach Will-Varrentrapp (S. 146) verbrannt.

Digitized by Google

Die Differenz zwischen dem N-Gehalt des unfiltrierten und filtrierten Wassers giebt die Menge des in suspendierter Form vorhandenen Stickstoffs.

Es ist hier besonders darauf zu achten, daß die verwendeten Reagentien (Schwefelsäure, Natronkalk 2c.) frei von N-Verbindungen z. B. frei von Salpetersäure sind.

9. Salpetersäure.

Falls eine Bestimmung der Salpetersäure erforderlich ist, verdampft man 1 l unter Zusatz von Kaliumhydroxyd und zuletzt von etwas Kaliumpermanganat bis auf etwa 50 cc und bestimmt darin die Salpetersäure wie in gewöhnlichem Wasser S. 570.

10. Salpetrige Säure.

Vergl. unter „Trinkwasser" S. 572.

Zur annähernden quantitativen Bestimmung, die hier sehr schwierig ist, destilliert man etwa 500 cc des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers im Kohlensäure-Strome und prüft das Destillat nach S. 572.

11. Eiweiß-Verbindungen, Zucker, Stärke 2c.

Die Abwässer werden evt. nach Saturieren mit Kohlensäure bei kalkhaltigen Wässern auf ein geringes Volumen concentriert, wenn Schwefelwasserstoff zugegen, hiervon durch Bleiessig befreit und bei 60° C. mit dem Millon'schen Reagenz[11]) (eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche salpetrige Säure enthält) versetzt. Wenn Eiweißstoffe zugegen, wird die Lösung rosenrot.

Die Prüfung der Abwässer auf Zucker, Stärke, Hefe 2c. erfolgt nach entsprechender Concentration in bekannter Weise mit Fehling'scher Lösung bzw. mikroskopisch 2c.

12. Chlor.

100 cc des filtrierten Wassers — bei hohem Gehalt entsprechend weniger — werden zum Kochen erhitzt, ein oder mehrere Körnchen Kaliumpermanganat hinzugesetzt und so lange gekocht, bis die Flüssigkeit vollständig hell und klar geworden ist und die Manganoxyde sich flockig abgeschieden haben. Hat man etwas zu viel Kaliumpermanganat zugesetzt, so daß die Flüssigkeit rot gefärbt bleibt, so fügt man einen oder einige Tropfen absoluten Alkohol zu, bis Entfärbung eintritt. Dann wird filtriert, ausgewaschen und das wasserhelle Filtrat wie üblich mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung titriert.

Sollte man zur Zerstörung der organischen Stoffe viel Kaliumpermanganat verbraucht haben und das Filtrat eine ausgeprägte alkalische Reaktion besitzen, so neutralisiert man entweder vor der Titration mit Salpetersäure oder man säuert mit Salpetersäure an und bestimmt das Chlor gewichtsanalytisch durch Fällen mit Silberlösung.

---

[11]) Dasselbe wird wie folgt bereitet: 1 Teil Quecksilber wird in 2 Teilen Salpetersäure von 1,42 spez. Gewicht gelöst, erst in der Kälte, zuletzt in der Wärme. Nach vollständiger Lösung fügt man auf 1 Vol. Lösung 2 Vol. Wasser zu, läßt einige Stunden absetzen und bewahrt die abgegossene klare Flüssigkeit in mit Glasstöpsel versehenen Fläschchen auf.

Digitized by Google

13. Sonstige Mineralstoffe.

Die sonstigen Mineralstoffe (Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Schwefelsäure) werden in den geglühten Abdampfrückständen wie üblich bestimmt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure verdampft man eine größere Menge Wasser ($^1/_2$—2 l je nach Gehalt) in Platinschalen zur Trockne, glüht, schmilzt mit Soda und Salpeter (S. 168 No. 2), löst in Salpetersäure, fällt mit molybdänsaurem Ammon und verfährt wie sonst nach S. 161 No. 2.

14. Prüfung auf Haltbarkeit bzw. Gährversuche mit den Abwässern.

Seitens der Behörden wird vielfach vorgeschrieben und als eine genügende Bedingung eines Reinigungsverfahrens angesehen, daß sich das betreffende Wasser 5, 10 oder mehr Tage klar hält und nicht in Fäulnis übergeht oder daß es in einer Tiefe von etwa $^1/_2$ m durchsichtig erscheint 2c. Diese Anforderungen sind recht ungenau und erfüllen nicht ihren Zweck.

Bei den mit Chemikalien besonders unter Mitanwendung von Kalk gereinigten Abwässern läßt sich sehr leicht durch überschüssigen Zusatz von Kalk erreichen, daß sie hell und klar aussehen und sich in gut verschlossenen Flaschen wochenlang klar halten, ohne Bakterien und Fäulnis aufkommen zu lassen. Der überschüssige freie Kalk verhindert eben die Bildung bzw. Entwicklung der Fäulnisbakterien 2c. Läßt man aber die gereinigten, überschüssigen freien Kalk enthaltenden Abwässer in offenen Gefäßen tage- und wochenlang stehen, so bildet sich zwar allmählich eine weißliche Trübung bzw. ein Bodensatz von sich ausscheidendem unlöslichen kohlensauren Calcium (mit mehr oder weniger organischen Stoffen), oder das kohlensaure Calcium löst sich unter Umständen bei hinreichender Kohlensäurebildung wieder auf und das Abwasser enthält wieder zahlreiche Bakterien, ohne daß Fäulnisgeruch auftritt. Hier haben die Fäulnisbakterien mit der allmählichen Abstumpfung des freien Kalkes durch Kohlensäure sich wieder eingestellt und eine mehr oder weniger vollständige Zersetzung und Gasifizierung der gelösten organischen Substanz zur Folge gehabt, ohne daß sich diese Zersetzung äußerlich dem bloßen Auge oder dem Geruchssinn zu erkennen giebt. Auch ein an sich fauliges, stark nach Schwefelwasserstoff oder Ammoniak riechendes Schmutzwasser verliert beim Aufbewahren in offenen Gefäßen infolge Selbstreinigung durch die Thätigkeit der Mikroorganismen unter Hinzutritt des Luftsauerstoffs äußerlich seine Fäulnisbeschaffenheit, wird geruchlos und sogar mehr oder weniger farblos d. h. nicht schmutzig aussehend.

Eine derartige Vorschrift hat daher wenig praktischen Wert. Es läßt sich aus dem Verhalten des gereinigten Abwassers beim Aufbewahren in verschlossenen oder offenen Gefäßen kein sicherer Schluß ziehen, wie sich dasselbe unverdünnt oder verdünnt in der Natur d. h. in einem Bach- oder Flußwasser verhalten wird. Denn wenn der im Überschuß vorhandene freie Kalk durch die in den natürlichen fließenden Wässern stets vorhandene Kohlensäure abgestumpft ist, so stellen sich die überall vorhandenen Fäulnisbakterien schnell und zahlreich wieder ein, und wenn die Entwicklung derselben bei wärmeren Temperaturen eine gesteigerte oder die Menge und die Stromgeschwindigkeit des betreffenden Bachwassers eine verhältnismäßig geringe ist, so daß es an genügendem Sauerstoff fehlt, so kann recht

Digitized by Google

wohl einerseits wieder Schlammbildung, andererseits Fäulnis mit übelen Gerüchen in dem Wasser auftreten.

Nichtsdestoweniger ist es unter Umständen von Belang, die Haltbarkeit der ungereinigten und gereinigten Abwässer im natürlichen oder verdünnten Zustande (1 : 5 oder 1 : 10) durch Aufbewahren in offenen und verschlossenen Gefäßen zu ermitteln bzw. zu verfolgen, innerhalb welcher Zeit sich die vorhandenen organischen Stoffe zersetzen und verschwinden. Man verfährt alsdann wie folgt:

a) Je 2 Flaschen mit $^1/_2$—1 l Wasser werden offen hingestellt,
b) je 2 " " " " " mit sterilisierter Watte verschlossen;
c) je 2 " " " " " mit gutschließenden Korken verschlossen.

Davon wird je 1 Flasche bei niederen Temperaturen, 0—10° C., je 1 Flasche bei 10—20° C. aufbewahrt.

Enthält ein Abwasser freien Kalk, so setzt man je 2 Flaschen in derselben Weise an; je 2 andere Flaschen nach vorheriger Abstumpfung des Kalkes durch Kohlensäure.

Ist eine bestimmte Verdünnung gewünscht, so wählt man diese, indem man das Abwasser mit der vorschriftsmäßigen Menge von längere Zeit gekochtem und unter Watteverschluß erkaltetem, destilliertem Wasser verdünnt.

Ist ein Abwasser frei von Fäulnisbakterien, so beschickt man evt. eine 2te Reihe Flaschen, welche man mit irgend einer in fauliger Gährung begriffenen Flüssigkeit gleichmäßig infiziert.

Die einzelnen Proben werden dann jede Woche oder nach Ablauf der vorgeschriebenen Zeit mikroskopisch bzw. auch nach dem Plattenkulturverfahren (S. 591) untersucht, ferner chemisch:

1. auf Ammoniak, 2. salpetrige Säure, 3. Schwefelwasserstoff, 4. Oxydierbarkeit durch Chamäleon, 5. Gesamtstickstoff, Farbe, Geruch 2c. nach vorstehenden Vorschriften.

Auf diese Weise wird man wenigstens einige Anhaltepunkte über die größere oder geringere Zersetzbarkeit der organischen Stoffe und damit der größeren oder geringeren Schädlichkeit des Abwassers für die Flußläufe erhalten. Denn da es in der Natur darauf ankommt, daß die in die Flußläufe abgelassenen organischen Stoffe schnell oxydiert und gasifiziert werden, so wirkt ein Abwasser dieser Art im allgemeinen um so weniger schädlich auf längere Strecken, je schneller sich die vorhandenen organischen Stoffe zersetzen.

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer.

Die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung der Abwässer geschieht in derselben Weise wie bei Trinkwasser S. 606. Vermöge ihres Gehaltes an leicht zersetzlichen organischen Substanzen jedoch beherbergen die Abwässer durchweg andere Formen von niederen Lebewesen als ein Trinkwasser. Von Bakterien werden meist die sogenannten Fäulnisbakterien gefunden, unter welcher Bezeichnung man diejenigen Bakterien zusammenfaßt, welche die

Digitized by Google

organischen Körper und speziell die stickstoffhaltigen organischen Körper unter Bildung widerlich riechender Gase allmählich zu zersetzen im stande sind und welche zumeist ohne den Sauerstoff der Luft zu leben vermögen und deshalb auch in dem meist sauerstofffreien, andere Gase wie Sumpfgas, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak enthaltenden Wasser weiter zu leben vermögen. Diese Bakterien sind es, welche die Umwandlung der organischen Körper in unorganische einleiten, indem die durch ihre Thätigkeit gebildeten Stoffe von anderen, sauerstoffbedürftigen Bakterien weiter zersetzt bzw. durch einen Oxydationsprozeß in einfachere und einfachste Körper, wie sie für die Pflanzen als Nahrungsstoffe benutzt werden können, umgewandelt werden. Zu dieser letzteren Gattung gehören die von Winogradsky[12]) eingehend studierten Schwefelbakterien. Diese Bakterien (bzw. Organismen) sind im stande in Wasser, welches nicht allzuviel Schwefelwasserstoff (ein Stoffwechselprodukt der Fäulnisbakterien) enthält, zu leben, dieses Gas in ihren Zellen zu oxydieren und den durch die Oxydation gebildeten Schwefel aufzuspeichern, um ihn dann allmählich in das vollständigste Oxydationsprodukt des Schwefels, in Schwefelsäure umzuwandeln. Sie erzeugen daher nicht den

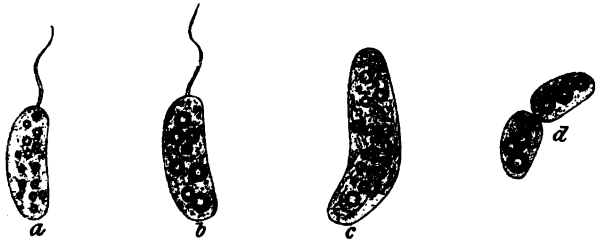


Fig. 174. Stäbchenartige Zellen der Beggiatoa roseo-perisicina, bei 900 facher Vergrößerung, Kopf einer seltener vorkommenden Art, welche sich von Beggiatoa alba durch die Rosafärbung ihrer Vegetationsformen unterscheidet. a und b stäbchenartige Zellen mit einer Cilie versehen; c dieselbe ohne Cilie, sehr schwefelreich; d zwei durch Teilung entstandenen Zellen mit vielen eingelagerten Schwefelkörnchen.

Schwefelwasserstoff, wie man früher annahm, sondern zersetzen (oxydieren) vielmehr den durch Fäulniserreger gebildeten Schwefelwasserstoff bis zu Schwefelsäure, indem sich aus vorhandenem kohlensaurem Calcium ($CaCO_3$) schwefelsaures Calcium ($CaSO_4$) bildet.

Freie Säuren verhindern das Wachstum der Schwefelbakterien; diese treten hauptsächlich bei Zersetzungsprozeßen auf, bei welchen sich gasförmige Produkte wie z. B. bei der Cellulose-Gährung bilden.

Zu diesen Schwefelbakterien gehören längst bekannte, allgemein verbreitete Formen wie Beggiatoa, Monas Okenii, Clathrocystis roseo-perisicina, Ophidomonas sanguinea, Sarcina sulphurata u. a. Diese Organismen, besonders die Fadenbakterie Beggiatoa findet man daher beständig an den Ufern und am Boden von Flüssen, in welche Abwässer mit mehr oder weniger eiweißartigen Stoffen geleitet werden. Solche Abwässer liefern z. B. Bierbrauereien, Zucker-, Stärke-, Papierfabriken und Gerbereien; in Bächen oder Flüssen unterhalb solcher Fabriken findet man

[12]) Botanische Ztg. 1887.

[Fortsetzung S. 609.]

Digitized by Google

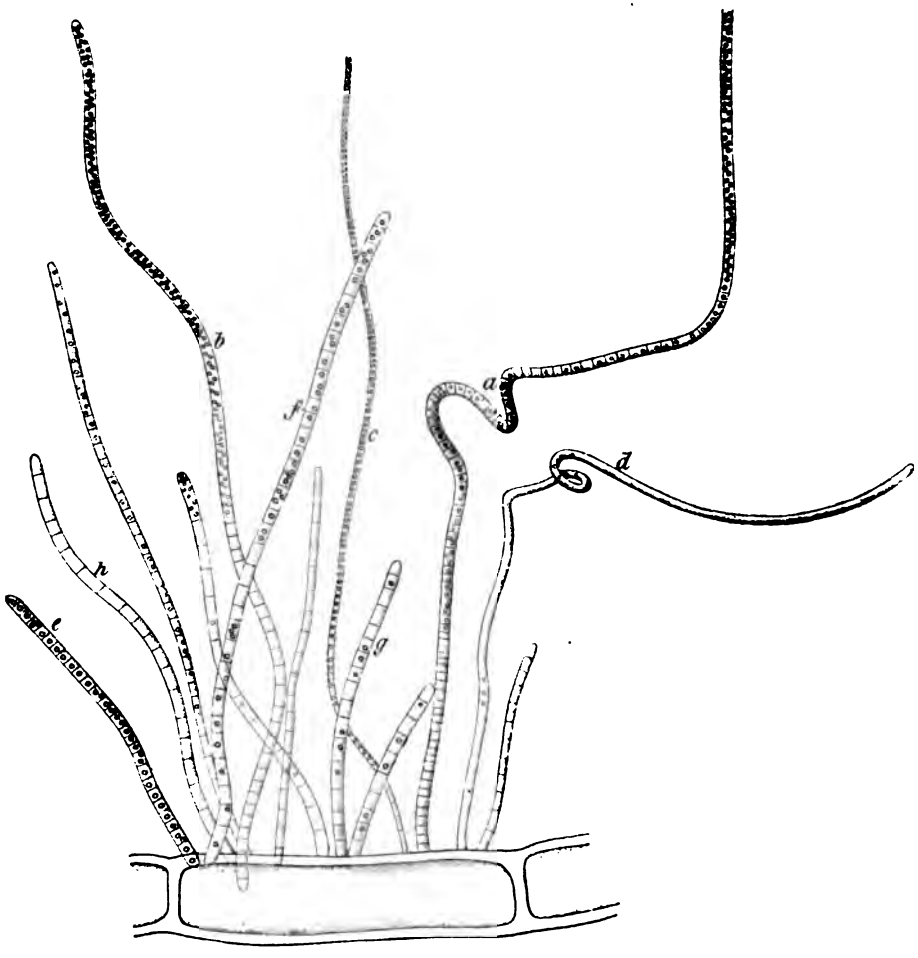


Fig. 175. Beggiatoa-Colonie auf einer Algenzelle (Vergr. 340\.

Die Pflanzen a, b und c ſind vollſtändig und zeigen den Gegenſatz von Baſis und Spitze, indem an erſterer deutliche Gliederung mit nur vereinzelten Schwefelkörnern bemerkbar iſt, während an der Spitze des Fadens bei undeutlicher Gliederung eine reichliche Ablagerung von rundlichen Schwefelkörnern eingetreten iſt. Ferner tritt an dem Ende des Fadens eine ſchwache Erweiterung desſelben neben der Bildung von Mikrokokken deutlich auf.

Die beiden Fäden a und d zeigen an einer Stelle eine bei Beggiatoa häufig vorkommende ſpiralige Krümmung. In e—h ſind Fäden dargeſtellt, von denen nur noch die baſalen, der Algenzelle aufſitzenden Stücke vorhanden, während die Endſtücke abgeſtoßen ſind, welche letztere in Form von ſchlangenförmigen Stücken an den Enden mit 2 Cilien verſehen als ſelbſtändige Individuen im Waſſer umherſchwärmen.

Digitized by Google

daher nicht selten die Beggiatoa in dichten Rasen und zwar zumeist an solchen Stellen, wo das Wasser rasch fließt. Sie verwandelt den aus den Eiweißstoffen entstandenen Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure, welche sich mit dem stets im Flußwasser vorhandenen kohlensauren Calcium zu schwefelsaurem Calcium umsetzt.

Die Schleimmassen der Beggiatoa überkleiden die Steine am Boden der Bäche, sowie alle im Wasser feststehenden Körper, wie Holz, Schilf und andere Wasserpflanzen, Zweige, welche in das Wasser hineinragen, 2c.

Untersucht man ein Stückchen dieses Schleimes unter dem Mikroskop, so findet man, daß derselbe aus unzähligen feinen, unverzweigten Fäden besteht, welche nur bei stärkerer Vergrößerung eine Struktur aufweisen. Die Fäden selbst sind von sehr geringer, aber etwas verschiedener Stärke, die jüngeren 1 Mikromillimeter, die älteren bis 5 Mikromillimeter messend. Die jüngeren haben meist noch keine Schwefelkörnchen eingelagert, während dieselben in den älteren Fäden durchweg in reichlicher Menge vorkommen, bald mehr oder weniger und auch von verschiedener Größe. Die Struktur der Fäden ist häufig schon ohne Anwendung von Reagentien zu erkennen; sie besteht in einer Gliederung in Längs- und Kurzstäbchen und bei älteren Fäden in Scheiben und Kokken. Bei Anwendung von alkoholischen Anilinfarbstofflösungen, schwefligsaurem Natrium 2c. tritt die Struktur der Fäden noch deutlicher hervor. Die Entwickelungszustände der Beggiatoa werden durch die vor- und nebenstehende Abbildungen (Fig. 174—178) dargestellt.

Fig. 176. Fragment eines Fadens bei 900facher Vergrößerung, in welchem die einzelnen Kurzstäbchen in niedrige Cylinderscheiben zerfallen sind.

Fig. 177. Ein Faden bei 900facher Vergrößerung, in welchem die Cylinderscheibe durch Längsteilung also parallel zur Achse des Fadens in Mikrokokken zerlegt werden.

Fig. 178. Scheinbar ungegliederter Faden bei 600facher Vergrößerung mit reicher Einlagerung von Schwefel.

Ein anderer in mit Eiweißstoffen beladenen Abwässern und daher in Abwässern von Brauereien, Brennereien, Zucker- und Stärkefabriken 2c. häufig und oft massenweise vorkommender Pilz ist Leptomitus lacteus oder Saprolegnia lactea, Wasserhaar oder Wasserflachs oder Wasserschimmel genannt. Derselbe bildet zuerst auf dem Boden des Gewässers

Digitized by Google

Fig. 179. Leptomitus lacteus (Erklärung oben S. 611).

Digitized by Google

Erklärung zu Fig. 179, Leptomitus lacteus oder Saprolegnia lactea (S. 610).
Nr. 1 – 6 verschiedene Zustände von Leptomitus lacteus. m die Kerne der Glieder; s die Strikturen; l l' die Sporangien; p zur Ruhe gekommene Schwärmsporen, die aus den Sporangien l Fig. 4 entschlüpft waren; p' solche, die bereits keimen und teilweise Strikturen an den jungen Schläuchen besitzen. In l l' Fig. 1 sind einige Sporen im Innern der Sporangien zur Ruhe gekommen. Bei s' verschließen die Kerne die Strikturen und bilden die Scheidewand der Glieder. Fig. 5. Schwärmsporen der Saprolegnia lactea im Augenblicke der Einwirkung von Jod. Fig. 6. Spitze eines Fadens der Saprolegnia lactea, dessen jüngstes noch nicht erwachsenes Glied schon ein neues Glied bei l anlegt.

einen grauweißen Schleim, der aus mehreren Zoll langen Fäden besteht, um dann allmählich, bei kleinen Gewässern den Boden ganz auszukleiden, so daß es aussieht, als ob mit Wolle noch versehene Schaffelle auf dem Boden ausgebreitet wären, wobei dann meist ein starker Geruch die umgebende Luft erfüllt. Dieser letztere scheint aber nicht eine Folge von Zersetzungen zu sein, welche der Pilz an den organischen Bestandteilen des Wassers hervorruft, sondern vielmehr von einer Fäulnis des Pilzes selbst herzurühren; denn in und zwischen den Rasen des Leptomitus herrscht ein reges Leben von Wassertieren. Ob daher der Leptomitus lacteus zu den Schwefelwasserstoff-verzehrenden Pilzen gehört, ist noch fraglich.

Das fast vollständig gleichartige Aussehen der beiden Pilze Beggiatoa und Leptomitus giebt häufig Veranlassung, daß sie mit einander verwechselt werden; die mikroskopische Untersuchung von Flocken derselben giebt aber sofort Aufschluß, welchen von den beiden Pilzen man vor sich hat. Während nämlich die Beggiatoa aus sehr langen, unverzweigten und feinen, nur 1—5 Mikromillimeter breiten Fäden besteht, welche nur bei sehr starken Vergrößerungen in ihrer Struktur deutlich erkannt werden, lassen die Fäden von Leptomitus schon bei geringer Vergrößerung eine Verzweigung unterscheiden (siehe Abbildung Fig. 179,)[13]).

Die Fäden des letzteren Pilzes sind außerdem mit Einschnürungen versehen, so daß sie gegliedert erscheinen, während die Fäden der Beggiatoa teilweise allerdings Scheidewände zeigen, aber Einschnürungen nicht besitzen, so daß sich die einzelnen Glieder, welche außerdem kürzer, gleich lang oder wenig länger als breit sind, nicht deutlich abheben.

In der nebenstehenden Abbildung von Leptomitus lacteus stellt 1 bei 100facher Vergrößerung einen mehrfach verzweigten Faden dar, an dessen Enden sich Fortpflanzugsorgane (Sporangien l und l') befinden, bei s sind die Einschnürungen (Strikturen) sichtbar. Die Zeichnungen 2 und 3 geben einzelne Zweige bei 300facher Vergrößerung wieder, m bedeutet die in jedem einzelnen Glied vorhandenen Zellkerne, l die Sporangien, in denen sich durch Sonderung des Zellinhaltes die Sporen bilden, welche bei Nr. 4 o austreten. Bei 4 sind die Sporen p mit 1 Cilie, bei 5 mit 2 Cilien versehen, aus den Sporangien ausgetreten und fangen teilweise an zu keimen wie p' zeigt.

Außer den beschriebenen bekannten Pilzen können in den Abwässern noch eine Menge anderer Pilze vorkommen, besonders eine Anzahl der verschiedensten Spaltpilze (Bacterien), welche wie S. 584 und 592 beschrieben ist, mit Hülfe der bacteriologischen Methoden gefunden und zur näheren Feststellung reingezüchtet werden können.

[13]) Vergl. Pringsheim: Jahrbücher f. wissenschaftliche Botanik. 1860. Bd. II. S. 228.

Digitized by Google

C. Die Verunreinigung der Gewässer, deren Schädlichkeit und Nachweisung.

Bei Beurteilung der Schädlichkeit der Schmutzwässer in landw. Hinsicht bzw. bei dem Nachweis von wirklichen Beschädigungen sind neben der eigentlichen chemischen Untersuchung eine Reihe von Umständen zu berücksichtigen, welche für die Beurteilung maßgebend sind, und ist es weniger meine Absicht, in diesem Kapitel einen allgemein gültigen Gang der chemischen Analyse zu beschreiben, als einige der wichtigsten Gesichtspunkte aufzuführen, welche von dem Sachverständigen zu beachten sind, wenn er in seiner Beurteilung nicht fehlgehen will. Für letztere sind maßgebend:

1. In erster Linie der Nachweis von schädlichen Bestandteilen nicht allein in dem betreffenden schmutzigen Abgangwasser, sondern auch in dem letzteres aufnehmenden Fluß- bzw. Bachwasser und zwar die quantitative Bestimmung derselben.

Denn die etwaigen schädlichen Bestandteile wirken durchweg nicht nur erst von einer bestimmten Menge an schädlich, sondern auch für verschiedene Nutzungszwecke des Wassers je nach der Menge derselben verschieden schädlich.

Um daher den Beweis zu erbringen, daß irgend ein fragliches Schmutzwasser einem Bach- oder Flußwasser für irgend einen Nutzungszweck schädliche Bestandteile zugeführt hat, sind Proben zu entnehmen:

a) Von dem betreffenden fraglichen Abgangwasser selbst bzw. von allen Abgangwässern, welche möglicherweise gleichzeitig mit diesem an der betreffenden Einmündungsstelle in den Bach in Betracht kommen. Letzteres ist darum notwendig, um etwaigen späteren Einwänden, daß noch andere Abgangwässer an der Verunreinigung mit beitragen, vorzubeugen. Um richtige Mittelproben der Abgangwässer selbst zu erhalten, hat man sich zu vergewissern, daß sie während oder von dem wirklichen Betriebe herrühren. Viele industrielle Fabriken lassen nur zeitweise schmutziges Abwasser abfließen — so fördern z. B. die Kohlenzechen meistens nur während einiger Stunden des Tages das Grubenwasser und nicht beständig —, oder zu verschiedenen Zeiten ein verschieden zusammengesetztes Schmutzwasser. Man hat sich daher von diesen Verhältnissen genau zu überzeugen, nötigenfalls von den verschiedenen Arten und zu den entsprechenden Zeiten Proben zu entnehmen.

b) Von dem fraglichen Bachwasser oberhalb vor Aufnahme des betreffenden Abgangwassers und unterhalb nach Aufnahme desselben.

Eine richtige Entnahme dieser beiden Proben gehört vielfach zu den größten Schwierigkeiten. Denn es muß für eine gute Mittelprobe eine vollständige Vermischung und Durchmischung mit dem bzw. den verschiedenen Abgangwässern stattgefunden haben. Eine solche gleichmäßige Mischung geht nur äußerst langsam von statten; in ebenen flachen Flußbetten kann das Wasser stundenlang fließen, ehe es sich mit dem von einer Seite zufließenden Abgangwasser gleichmäßig gemischt hat; es hält sich dann streckenweit an der einen Seite des Flußbettes und verunreinigt diese

Digitized by Google

in hohem Grade, während das Wasser an der anderen Seite von der Verunreinigung gar nicht betroffen wird.

Krümmungen im Flußlaufe, Stauvorrichtungen, Strauchwerk u. dergl. begünstigen die Durchmischung. Bei kleineren Bächen kann man auch durch Hineinwerfen von Strauchwerk die Durchmischung befördern.

Bei größeren Flußläufen ist dieses nicht möglich und weil man die Probe aus dem Flußlauf *nach* Aufnahme des fraglichen Wassers entnehmen muß, *ehe* irgend ein anderer Zufluß in den Bach bzw. Fluß sich ergießt, so muß man in solchen Fällen entweder mit einem an einer entsprechend langen Stange befindlichen Schöpfgefäß Proben des Flußwassers an beiden Seiten, aus der Mitte und zwar in verschiedenen Tiefen entnehmen, um eine gute Mittelprobe zu erhalten, oder man versenkt, wenn ein Steg bzw. eine Brücke vorhanden ist, eine äußerlich beschwerte und an einem Bindfaden befestigte offene Flasche an verschiedenen Stellen des Wasserlaufes und läßt dieselbe auf diese Weise sich füllen.

Die so entnommenen Einzelproben — je mehr Einzelproben man entnehmen kann, desto besser — werden später in einem größeren Gefäß gemischt und hiervon Teilproben für die Untersuchung verwendet.

Die stets sorgfältig gereinigten Flaschen werden dabei mit dem betreffenden Wasser vorher ausgeschwenkt und mit reinen neuen, noch nicht gebrauchten Pfropfen verschlossen.

2. Da sich nach der heutigen Rechtsanschauung die Frage der Schädlichkeit darnach richtet, *ob das Maß des Gemeinüblichen* — bezüglich des Zuflusses — *in Qualität und Quantität überschritten* ist, so muß neben der Probenahme des Wassers behufs Feststellung seiner Zusammensetzung *auch eine Messung der Wassermenge* und zwar des betreffenden Abgangwassers wie auch des letzteres aufnehmenden Bachwassers ausgeführt werden, um darnach zu berechnen, einerseits wie stark das Bachwasser der Qualität nach verunreinigt, andererseits der Quantität nach beeinflußt wird.

Hierbei ist weiter zu berücksichtigen, daß die Wassermenge der Flußläufe je nach dem Regenfall in den einzelnen Jahreszeiten sehr verschieden ist. Man hat daher die Probenahme bzw. die Berechnung für einen niedrigen, mittleren und hohen Wasserstand auszuführen.

Die Wassermengen können in vereinzelten Fällen dadurch ermittelt werden, daß man einen freien Überfall, über welchen *sämtliches* Wasser abfließt, schafft und dasselbe in einem untergestellten ausgemessenen Gefäß auffängt, oder indem man Breite und Tiefe der Wasserschicht des senkrechten Überfalles mißt und die Menge nach der Formel berechnet:

$$Q = Q_I + Q_{II}$$

oder

$$Q = b \,.\, {}^2/_3\, \mu \sqrt{2\,g}\,[(h + k)^{3/2} - k^{3/2}] + \mu\, b\, h.\ \sqrt{2\,g\,(h + k)}]^{1/2}$$

worin μ = Reibungs-Coëfficient von 0,5—0,8,

b = Breite des Überfalles,

$\sqrt{2\,g}$ = Fallgeschwindigkeit nach der ersten Sekunde,

h = Höhe des vollkommenen Überfalles oder Differenz zwischen ruhigem Ober- und Unterwasser,

Digitized by Google

h_1 = Höhe des unvollkommenen Teiles des Überfalles,
k = Geschwindigkeitshöhe bzw. die der ankommenden Geschwindigkeit entsprechende Druckhöhe bedeutet.

Wenn der Überfall ein vollkommener ist, oder wenn Unterwasser niedriger steht, als die Wehrkrone, dann geht der 2te Teil der Gleichung Q_{II} in 0 über und es bleibt dann nur der erste Teil der Formel Q_I.

Bei größeren Wasserläufen berechnet man die Menge des Wassers mit Hülfe des Woltman'schen Flügels; jedoch empfiehlt sich, die Wassermengen thunlichst stets von einem Hydrotechniker feststellen zu lassen.

3. Bei der Probeentnahme hat man an Ort und Stelle folgende Vorprüfungen vorzunehmen:

a) Auf Geruch, wobei man unter Umständen mit Bleipapier auf Schwefelwasserstoff bzw. gelöste Schwefelverbindungen, mit Reßler's Reagens auf Ammoniak prüft.

b) Auf Aussehen, ob hell und klar, ob trübe und ob weiß, dunkel, schwarz 2c. getrübt? Man darf sich aber nie von dem bloßen Aussehen für die Beurteilung der Frage der Reinheit oder Unreinheit leiten lassen, wie das häufig geschieht. Ein hell und klar aussehendes Wasser kann unter Umständen von schädlicherer Beschaffenheit sein, als ein trübe aussehendes Wasser. Auch kann ein an sich klares Wasser in einem schwarzschlammigen Flußbett schmutzig erscheinen.

c) Auf Reaktion, ob sauer oder alkalisch, wobei hinreichend empfindliches Lackmuspapier zu verwenden ist.

d) Auf Temperatur; ein an sich reines Wasser (Condensations- oder Abkochwasser) kann z. B. durch Erhöhung der Temperatur des Bachwassers für manche Nutzungszwecke und auch dadurch nachteilig wirken, daß es Fäulnisvorgänge in einem Bachwasser befördert.

4. Für die Beurteilung der Schädlichkeit des durch ein Abwasser verunreinigten Bachwassers ist zu berücksichtigen, daß ein solches sich selbst zu reinigen vermag. Die Selbstreinigung des Flußwassers besteht darin, daß die ihm zugeführten organischen Stoffe, Schwefelwasserstoff oder Schwefelverbindungen unter Mitwirkung von Mikroorganismen oxydiert und gasifiziert werden, oder daß z. B. Säuren durch vorhandenes kohlensaures Calcium im Wasser oder im Flußbett neutralisiert werden.

Die Niederschlagung von suspendierten Schlammstoffen in den Ausbuchtungen an den Ufern oder vor Stauwerken kann nicht zu den Selbstreinigungsvorgängen gerechnet werden, weil der abgesetzte Schlamm bei Hochfluthen wieder aufgerührt und mit fortgetrieben wird, um dann im erhöhten Maße nachteilig zu wirken. Aus dem Grunde kann auch der Vorgang, bei welchem schädliche Metallverbindungen durch gleichzeitigen Zufluß von entweder kalk- oder schwefelwasserstoffhaltigem Wasser niedergeschlagen und für zeitweise ausgeschieden werden, nicht zum Selbstreinigungsprozeß gerechnet werden, weil sie zu anderen Zeiten oder in anderer Form wieder als schädliche Bestandteile hervortreten. Wenn indes derartige Ausscheidungen oder eine Selbstreinigung in Betracht zu ziehen sind, so muß die Probeentnahme des verunreinigten Bachwassers stets an der Stelle erfolgen, wo die etwaige schädliche Wirkung in Frage steht.

Digitized by Google

Wenn z. B. ein Bachwasser durch ein Abgangwasser verunreinigt wird und diese Verunreinigung wird noch 2 Stunden unterhalb geltend gemacht, so genügt es nicht, die Verunreinigung alsbald unterhalb des Zuflusses festzustellen, sondern man muß dieselbe auch an der betreffenden fraglichen Stelle 2 Stunden unterhalb und zwar bei hohem, mittlerem oder wenigstens bei niedrigem Wasserstande nachweisen können.

5. Für die Beurteilung der Schädlichkeit eines durch Abwasser verunreinigten Bachwassers ist ferner der jedesmal in Frage kommende Nutzungszweck desselben zu berücksichtigen. Denn die schädlichen Bestandteile eines Abwassers wirken für die einzelnen Nutzungszwecke eines Bachwassers für Fischzucht, Viehtränke, für gewerbliche Zwecke, für Boden und Pflanzen in ganz verschiedener Weise schädlich.

Die putriden, d. h. mit fauligen und fäulnisfähigen N-haltigen organischen Stoffen beladenen Abwässer sind ausnahmslos in sanitärer Hinsicht nachteilig, in landwirtschaftlicher Hinsicht für die Berieselung dagegen durchweg bei Abwesenheit sonstiger Verunreinigungen vorteilhaft, ja sogar gesucht. Kochsalz in einem Wasser ist schon in einer Menge von 1 g pro 1 l für die Berieselung zu verwerfen, dagegen für die Fischzucht und Viehtränke noch zulässig 2c.

Süßwasserfische können sich an ein Wasser bis zu einem Gehalt von 5—6 g Kochsalz pro 1 l gewöhnen, und bei Vieh kann noch ein Wasser mit 2—3 g Kochsalz pro 1 l durststillend wirken.

Es sind daher die Fragen der Schädlichkeit für die einzelnen Nutzungszwecke des Wassers ganz genau auseinanderzuhalten und verfährt man, wenn in demselben überhaupt schädliche Bestandteile in quantitativer Menge nachgewiesen sind, behufs Nachweises der Schädlichkeit für die einzelnen Nutzungszwecke wie folgt:

a) Schädlichkeit für die Fischzucht.

Dieselbe ergiebt sich meistens aus der beobachteten Thatsache, daß nach Einführung des Abwassers in den betreffenden Bach die Fische eingegangen sind. In anderen Fällen kann man in gerade verendeten oder noch lebenden, besonders für den Zweck gefangenen Fischen die schädlichen Bestandteile z. B. Kupfer oder Zink, Blei, Arsen, Kalkpartikelchen, oder Farbstoffabfälle 2c. direkt nachweisen, indem man die Fische bzw. die Eingeweide und das Fleisch getrennt 2c. wie bei einer Leichenuntersuchung auf den fraglichen schädlichen Bestandteil untersucht.

In anderen Fällen wird die Beantwortung der Frage eine schwierigere, zumal wenn mehrere und verschiedenartige Abwässer an der Verunreinigung beteiligt sind, oder wenn die Bestandteile des Abwassers je nach Jahreszeit und Witterung sich verändern. So wirken Abwässer mit suspendierten organischen Stoffen, z. B. solche mit Küchenabfällen, aus Ortschaften 2c., so lange sie frisch sind[14]), nicht schädlich, sondern erst, nachdem sie in Fäulnis übergegangen sind, so daß einerseits der den Fischen nötige Sauerstoff weg-

[14]) Fische halten sich z. B. mit Vorliebe an solchen Stellen in Flüssen auf, wo sich Abfälle dieser Art im frischen Zustande in dieselben ergießen; auch verzehren sie mit Vorliebe frische Menschen-Fäces.

Digitized by Google

genommen, andererseits der für dieselben gebildete giftige Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Ptomaïne 2c. gebildet werden.

Die bisher, besonders von C. Weigelt[15]) über die Schädlichkeit verschiedener Bestandteile von Schmutzwässern für Fische angestellten Versuche können, wie Weigelt selbst sagt, nur in den seltensten Fällen auf die natürlichen Verhältnisse übertragen werden. Denn diese Versuche sind in der Weise angestellt, daß die Fische aus einem kleinen Behälter mit gesundem Wasser in einen solchen mit infiziertem Wasser gebracht und dann die Wirkung des letzteren beobachtet wurde. Hier kann schon die plötzliche Veränderung des Aufenthaltes und des Wassers nachteilig auf die Fische gewirkt haben, während die Einwirkung in der Natur sich allmählich vollzieht und der Fisch einer freieren Bewegung fähig ist. Man wird daher unter Umständen selbst direkte Versuche mit den in Frage kommenden Substanzen anstellen müssen, indem man die betreffenden Fischarten[16]) zunächst in einen thunlichst großen Behälter bringt, sich erst vollständig unter entsprechender Erneuerung des Wassers an den neuen Aufenthalt gewöhnen und dann die betreffende Substanz mit dem eintretenden Wasser allmählich zufließen und steigen läßt, bis eine nachteilige Wirkung beobachtet wird.

b) Schädlichkeit für die Viehzucht.

Was die Schädlichkeit eines verunreinigten Bachwassers für das Vieh anbelangt, so gelten im allgemeinen dieselben Bedingungen, welche auch für den Menschen maßgebend sind.

Zwar sind die landwirtschaftlichen Nutztiere gerade nicht so empfindlich wie der Mensch, und vertragen vorübergehend bei vereinzelter Aufnahme ein unreines Wasser, dessen einmaliger Genuß bei dem Menschen schon schwerwiegende Folgen haben kann; indes ist auf die Dauer für die landwirtschaftlichen Nutztiere dasselbe reine Wasser zu verlangen, wie für den Menschen. Dieses gilt besonders für Milchvieh, dessen Milch durch den Genuß eines unreinen Wassers leicht eine fehlerhafte Beschaffenheit annimmt; für trächtiges Vieh, bei dem der Genuß von einem mit putriden Stoffen und abführenden Salzen (Chloride, Sulfate, Nitrate in größerer Menge) leicht Abortus verursachen kann; für Pferde, wo schlechtes Wasser Störungen der Darmthätigkeit und damit Kolikanfälle hervorruft.

Direkt giftige oder nach allmählicher Anhäufung im Organismus giftig wirkende Bestandteile (wie Blei) können in einem etwa verendeten Tier wie üblich nachgewiesen werden. Dasselbe ist der Fall, wenn die Tiere Futter (Heu) verzehrt haben, welches unter dem Einfluß eines verunreinigten Wassers gewachsen ist, z. B. unter dem Einfluß eines mit Zinksulfat, Blei- oder Kupferverbindungen 2c. gewachsenen Futters. Man findet dann diese Bestandteile in abnormer Menge in den Fäces oder bei einem verendeten Tier in den Futterresten des Magen- und Darminhaltes, unter Umständen auch im Harn.

---

[15]) Landw. Versuchsst. Bd. 28. S. 321 u. Archiv f. Hygiene 1885 Bd. III S. 70.

[16]) Die einzelnen Fischarten sind sehr verschieden empfindlich gegen denselben schädlichen Bestandteil; die Forelle ist durchweg empfindlicher als der Karpfen und dieser wieder empfindlicher als die Schleie.

Digitized by Google

Denn außer der direkten schädlichen Wirkung der verunreinigenden Bestandteile im aufgelösten Zustande beim Genuß des Wassers ist in Betracht zu ziehen, ob die Tiere auch Futter verzehrt haben, welches diese Bestandteile, sei es mechanisch anhängend oder im assimilierten Zustande enthält.

Lösliche Zink-, Kupfer- oder Bleisalze, arsenigsaure Verbindungen 2c. werden z. B. mehr oder minder von den Pflanzen aufgenommen und erzeugen ebenso wie freie Mineralsäuren, Eisenvitriol ein sog. saueres oder abnormes Futter, in welchem das natürliche Verhältnis von Basen zu Säuren gestört ist und welches ebenso wie ein unter dem Einfluß von Hüttenrauch gewachsenes Futter eine fehlerhafte Veränderung des Blutes, eigentümliche Knochenerkrankungen, eine Verminderung der Milchproduktion und allgemeine Abmagerung 2c. 2c. bewirken kann (vergl. auch unter „Nachweis von Hüttenrauchbeschädigungen" S. 622).

Zur Entscheidung der Frage der Schädlichkeit eines verunreinigten Bachwassers für das Vieh wird man schwerlich wegen der Kostspieligkeit Versuche an einem sonst gesunden Tiere anstellen können, aber es kann als Regel gelten, daß alle Bestandteile eines Abwassers, welche entweder an sich fremdartig und abnorm sind oder welche die gewöhnliche natürliche Beschaffenheit eines Wassers verändern oder ein unter ihrem Einfluß gewachsenes abnormes Futter erzeugen, für Zwecke der Viehhaltung unzulässig sind.

c) Schädlichkeit für gewerbliche Zwecke.

Auch hier kann im allgemeinen als Regel gelten, daß alle Bestandteile, welche ein Bach- oder Flußwasser durch Aufnahme eines Abwassers für den Genuß des Menschen oder Tieres unbrauchbar machen, auch für gewerbliche Zwecke nachteilig sind.

Ein trübes, durch irgend welche Schlammstoffe oder durch Farbstoffe verunreinigtes Wasser ist z. B. nicht zum Spülen, Waschen, Bleichen oder als Kesselspeisewasser geeignet. Abnorme Mengen von Chloriden (Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium) oder von den Sulfaten verursachen die Bildung von harten Seifen bzw. von Kesselstein oder eine Beschädigung der Kesselwandungen, befördern ein Rosten (Oxydation) von Maschinenteilen 2c.

Gewisse gewerbliche Betriebe (Zucker- und Stärkefabrikation, Brennerei und Brauerei, Färbereien 2c.) erfordern gerade ein sehr reines Wasser. Ein höherer Gehalt an Chloriden beeinträchtigt z. B. die Zuckerausbeute aus Zuckerrüben oder die Gährung, wie ebenso ein durch organische Schmutzstoffe verunreinigtes Wasser eine fehlerhafte Gährung verursacht 2c.

d) Schädlichkeit für den Boden.

Wenn ein mit Abwasser verunreinigtes Bach- bzw. Flußwasser zur Berieselung benutzt wird, so kann sich die Schädlichkeit nach 3 Richtungen geltend machen:

α) dadurch, daß die etwa vorhandenen suspendierten Schlammstoffe, wie Eisenoxydschlamm, aufgeschlemmter Thon, organische Fasern, Asche- und Schlacke-Masse den Boden verschlammen bzw. verfilzen und dadurch

Digitized by Google

einerseits denselben mit einer schlechten, die normale Vegetation unterdrückenden Schlammschicht bedecken, andererseits die Poren desselben verstopfen und infolge Verhinderung von Luftzutritt eine Versauerung bewirken;

β) dadurch, daß sie dem Boden an sich abnorme und giftige Stoffe, wie Schwefelverbindungen, Metalloxyde, arsenige Säure, Rhodanammonium (Gaswasser) und Farbstoffe 2c. zuführen, welche entweder direkt schädlich für die Pflanzen wirken oder wie die Schwefelverbindungen, Farbstoffe 2c. die Oxydationsvorgänge im Boden beeinträchtigen und nach Oxydation dieser Verbindungen schädliche Stoffe liefern;

γ) dadurch, daß sie im gelösten Zustande wie freie Mineralsäuren oder Chloride (Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium) oder wie die Sulfate (Ferrosulfat, Kupfer- und Zinksulfat) bzw. die Nitrate wichtige Pflanzennährstoffe des Bodens wie Kali, Kalk, Magnesia auswaschen und den Boden mit der Zeit hieran berauben. Für die freien Mineralsäuren ist dieses an sich einleuchtend; aber auch kochsalzhaltiges Wasser wirkt ebenso wie chlorcalcium- und chlormagnesiumhaltiges Wasser stärker lösend auf die Bodenbestandteile als reines destilliertes Wasser (schon von 0,5—1,0 g pro 1 l an), und die Metallsulfate wirken schon in geringster Menge in der Weise nachteilig, daß sie sich mit den kohlensauren, humussauren oder kieselsauren Salzen von Kalk, Magnesia und Kali umsetzen, infolge dessen die leicht löslichen Sulfate der letzteren mit dem Abrieselwasser fortgeführt werden, während die Metalloxyde im Boden zurückbleiben und sich dort anhäufen.

Die Chloride und sonstige nichtabsorbierbare Salze wirken ferner noch in der Weise schädlich, daß sie eine festere Aneinanderlagerung des Thones bewirken und dadurch den Boden dicht schlemmen, welche Eigenschaft sogar bis zur Ertraglosigkeit führen kann (vergl. S. 83).

Um daher die Frage der Beschädigung des Bodens durch ein mit Abwässern verunreinigtes Bachwasser zu beantworten, muß man je nach den obwaltenden Verhältnissen nicht nur den betreffenden Bestandteil bzw. das Salz selbst im Boden vorfinden, sondern auch die dichte Lagerung oder den geringeren Gehalt an Kalk, Magnesia und Kali 2c. gegenüber dem in der Nähe befindlichen Boden derselben Art nachweisen, welcher nicht unter dem Einfluß des Wassers gestanden hat.

Die Probenahme des Bodens wird ganz nach S. 5 ausgeführt; man entnimmt an 4 bis 8 verschiedenen Stellen der fraglichen Fläche Proben des Ober- und Untergrundes, ferner in derselben Weise von höher, und wo möglich, thunlichst nahe gelegenen Flächen (sei es Wiese, Acker oder Wald) mit derselben Bodenart, aber wohin erwiesenermaßen das betreffende Wasser nicht gelangt ist oder gelangen kann. Handelt es sich um Beschädigung von Wiesen und kann man in der Nähe von nahe gelegenen, aber nicht mit dem unreinen Wasser berieselten Wiesen mit gleicher Bodenart gesunde Gegenprobe erhalten, so um so besser.

Befindet sich ferner im Untergrund Grundgestein bzw. einzelne Gesteinsfragmente, durch deren Verwitterung der Boden entstanden ist, so werden auch diese sorgfältig gesammelt und mit untersucht, weil sie als Beweis dafür dienen können, ob die abnormen Bestandteile schon im Grundgestein enthalten sind oder nicht.

Digitized by Google

Ist eine Fläche in verschiedenem Grade durch ein verunreinigtes Wasser verdorben, so werden von den verschiedenartig verdorbenen Stellen Proben entnommen und getrennt für sich untersucht.

Man soll sich nie mit einer einzigen Durchschnittsprobe, weder von verdorbenem, noch unverdorbenem Boden begnügen, sondern mehrere, mindestens 2 entnehmen, wenn es sich um eine Parzelle handelt, sonst so viel, als fragliche Parzellen in Betracht kommen.

Die entnommenen Bodenproben werden, wie bei Bodenuntersuchung S. 6 angegeben ist, gleichmäßig für die chemische Untersuchung vorbereitet und kocht man von denselben etwa 100 g mit 150 cc concentrierter Salzsäure + 250 cc Wasser 2 Stunden lang unter Ersatz des verdunsteten Wassers. In der salzsauren Lösung werden die Basen, sowohl die von den abnormen Wasserbestandteilen herrührenden, als die natürlich vorhandenen, sowie Schwefelsäure 2c. nach S. 26—32 bestimmt.

Chlor bestimmt man nach S. 42 in einer besonderen Portion durch Behandeln von 100 g Boden mit 1000 cc destillierten Wassers und Verwendung von 500 cc des Filtrats. Wird Blei im Boden vermutet, so extrahiert man zweckmäßig mit Salpetersäure und verfährt nach S. 45; für den Nachweis von Arsen vergl. S. 184.

Bei Böden, welche durch Chloride oder Sulfate oder Nitrate beschädigt sind, findet man durchweg nur verhältnismäßig wenig Chloride oder Schwefelsäure oder Salpetersäure mehr, als in gesunden, nicht beschädigten Böden.

Das erklärt sich dadurch, daß die Chloride als solche nicht vom Boden absorbiert werden und Sulfate und Nitrate sich mit den Bodensalzen umsetzen, so daß die Schwefelsäure bzw. Salpetersäure in Verbindung mit anderen Basen (Kalk 2c.) mit dem Abrieselwasser davonfließen.

e) Schädlichkeit für die Pflanzen.

Wenn ein Grundstück mit landwirtschaftlichen Nutzpflanzen bzw. Bäumen durch irgend ein verunreinigtes Abwasser verdorben ist, so muß sich dieses auch äußerlich an der Vegetation kundgeben, sei es durch dünnen Stand oder Auftreten abnormer Pflanzen (z. B. von Zinkveilchen für mit Zinkverbindungen, von Atriplex hastata für mit Kochsalz verdorbene Böden) oder durch kümmerliche Entwickelung bis zum vollständigen Absterben. Es ist daher genau die Vegetation der fraglichen Flächen mit der von nahe gelegenen, nicht beschädigten Flächen zu vergleichen und die Unterschiede festzustellen, weil unter Umständen Abnormitäten durch die Witterung (Frost, Trockenheit 2c.) bedingt sein können; andererseits sind die Pflanzen bzw. Bäume auf etwaige durch Pilze oder Insekten verursachte Krankheiten und Abnormitäten zu untersuchen. Wenn ein an Grundnässe leidendes, versumpftes Grundstück vorliegt, kann auch die Abnormität in der Vegetation zum größeren oder geringeren Teil hierdurch mitbedingt sein.

Wo es ferner möglich ist, soll man sich Aufschluß über das Wachstum der Pflanzen und Bäume bzw. über die Erträge vor und nach der Einwirkung des verunreinigten Wassers, sei es nach einer sorgfältigen und hinreichend sicheren Buchführung oder durch Zeugenaussagen verschaffen.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY
Digitized by Google

einerseits denselben mit einer schlechten, die normale Vegetation unterdrückenden Schlammschicht bedecken, andererseits die Poren desselben verstopfen und infolge Verhinderung von Luftzutritt eine Versauerung bewirken;

β) dadurch, daß sie dem Boden an sich abnorme und giftige Stoffe, wie Schwefelverbindungen, Metalloxyde, arsenige Säure, Rhodanammonium (Gaswasser) und Farbstoffe 2c. zuführen, welche entweder direkt schädlich für die Pflanzen wirken oder wie die Schwefelverbindungen, Farbstoffe 2c. die Oxydationsvorgänge im Boden beeinträchtigen und nach Oxydation dieser Verbindungen schädliche Stoffe liefern;

γ) dadurch, daß sie im gelösten Zustande wie freie Mineralsäuren oder Chloride (Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium) oder wie die Sulfate (Ferrosulfat, Kupfer- und Zinksulfat) bzw. die Nitrate wichtige Pflanzennährstoffe des Bodens wie Kali, Kalk, Magnesia auswaschen und den Boden mit der Zeit hieran berauben. Für die freien Mineralsäuren ist dieses an sich einleuchtend; aber auch kochsalzhaltiges Wasser wirkt ebenso wie chlorcalcium- und chlormagnesiumhaltiges Wasser stärker lösend auf die Bodenbestandteile als reines destilliertes Wasser (schon von 0,5—1,0 g pro 1 l an), und die Metallsulfate wirken schon in geringster Menge in der Weise nachteilig, daß sie sich mit den kohlensauren, humussauren oder kieselsauren Salzen von Kalk, Magnesia und Kali umsetzen, infolge dessen die leicht löslichen Sulfate der letzteren mit dem Abrieselwasser fortgeführt werden, während die Metalloxyde im Boden zurückbleiben und sich dort anhäufen.

Die Chloride und sonstige nichtabsorbierbare Salze wirken ferner noch in der Weise schädlich, daß sie eine festere Aneinanderlagerung des Thones bewirken und dadurch den Boden *dicht schlemmen*, welche Eigenschaft sogar bis zur Extragiosigkeit führen kann (vergl. S. 83).

Um daher die Frage der Beschädigung des Bodens durch ein mit Abwässern verunreinigtes Bachwasser zu beantworten, muß man je nach den obwaltenden Verhältnissen nicht nur den betreffenden Bestandteil bzw. das Salz selbst im Boden vorfinden, sondern auch die dichte Lagerung oder den geringeren Gehalt an Kalk, Magnesia und Kali 2c. gegenüber dem in der Nähe befindlichen Boden derselben Art nachweisen, welcher nicht unter dem Einfluß des Wassers gestanden hat.

Die *Probenahme* des Bodens wird ganz nach S. 5 ausgeführt; man entnimmt an 4 bis 8 verschiedenen Stellen der fraglichen Fläche Proben des Ober- und Untergrundes, ferner in derselben Weise von höher, und wo möglich, thunlichst nahe gelegenen Flächen (sei es Wiese, Acker oder Wald) mit derselben Bodenart, aber wohin erwiesenermaßen das betreffende Wasser nicht gelangt ist oder gelangen kann. Handelt es sich um Beschädigung von Wiesen und kann man in der Nähe von nahe gelegenen, aber nicht mit dem unreinen Wasser berieselten Wiesen mit gleicher Bodenart gesunde Gegenprobe erhalten, so um so besser.

Befindet sich ferner im Untergrund Grundgestein bzw. einzelne Gesteinsfragmente, durch deren Verwitterung der Boden entstanden ist, so werden auch diese sorgfältig gesammelt und mit untersucht, weil sie als Beweis dafür dienen können, ob die abnormen Bestandteile schon im Grundgestein enthalten sind oder nicht.

Digitized by Google

Ist eine Fläche in verschiedenem Grade durch ein verunreinigtes Wasser verdorben, so werden von den verschiedenartig verdorbenen Stellen Proben entnommen und getrennt für sich untersucht.

Man soll sich nie mit einer einzigen Durchschnittsprobe, weder von verdorbenem, noch unverdorbenem Boden begnügen, sondern mehrere, mindestens 2 entnehmen, wenn es sich um eine Parzelle handelt, sonst so viel, als fragliche Parzellen in Betracht kommen.

Die entnommenen Bodenproben werden, wie bei Bodenuntersuchung S. 6 angegeben ist, gleichmäßig für die chemische Untersuchung vorbereitet und kocht man von denselben etwa 100 g mit 150 cc concentrierter Salzsäure + 250 cc Wasser 2 Stunden lang unter Ersatz des verdunsteten Wassers. In der salzsauren Lösung werden die Basen, sowohl die von den abnormen Wasserbestandteilen herrührenden, als die natürlich vorhandenen, sowie Schwefelsäure 2c. nach S. 26—32 bestimmt.

Chlor bestimmt man nach S. 42 in einer besonderen Portion durch Behandeln von 100 g Boden mit 1000 cc destillierten Wassers und Verwendung von 500 cc des Filtrats. Wird Blei im Boden vermutet, so extrahiert man zweckmäßig mit Salpetersäure und verfährt nach S. 45; für den Nachweis von Arsen vergl. S. 184.

Bei Böden, welche durch Chloride oder Sulfate oder Nitrate beschädigt sind, findet man durchweg nur verhältnismäßig wenig Chloride oder Schwefelsäure oder Salpetersäure mehr, als in gesunden, nicht beschädigten Böden.

Das erklärt sich dadurch, daß die Chloride als solche nicht vom Boden absorbiert werden und Sulfate und Nitrate sich mit den Bodensalzen umsetzen, so daß die Schwefelsäure bzw. Salpetersäure in Verbindung mit anderen Basen (Kalk 2c.) mit dem Abrieselwasser davonfließen.

e) Schädlichkeit für die Pflanzen.

Wenn ein Grundstück mit landwirtschaftlichen Nutzpflanzen bzw. Bäumen durch irgend ein verunreinigtes Abwasser verdorben ist, so muß sich dieses auch äußerlich an der Vegetation kundgeben, sei es durch dünnen Stand oder Auftreten abnormer Pflanzen (z. B. von Zinkveilchen für mit Zinkverbindungen, von Atriplex hastata für mit Kochsalz verdorbene Böden) oder durch kümmerliche Entwickelung bis zum vollständigen Absterben. Es ist daher genau die Vegetation der fraglichen Flächen mit der von nahe gelegenen, nicht beschädigten Flächen zu vergleichen und die Unterschiede festzustellen, weil unter Umständen Abnormitäten durch die Witterung (Frost, Trockenheit 2c.) bedingt sein können; andererseits sind die Pflanzen bzw. Bäume auf etwaige durch Pilze oder Insekten verursachte Krankheiten und Abnormitäten zu untersuchen. Wenn ein an Grundnässe leidendes, versumpftes Grundstück vorliegt, kann auch die Abnormität in der Vegetation zum größeren oder geringeren Teil hierdurch mitbedingt sein.

Wo es ferner möglich ist, soll man sich Aufschluß über das Wachstum der Pflanzen und Bäume bzw. über die Erträge vor und nach der Einwirkung des verunreinigten Wassers, sei es nach einer sorgfältigen und hinreichend sicheren Buchführung oder durch Zeugenaussagen verschaffen.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY
Digitized by Google

Aber hiermit darf man sich noch nicht allein begnügen. Wenn eine offenbare Beschädigung der Vegetation vorliegt, welche durch andere Ursachen nicht erklärt werden kann, so muß man die schädlichen Bestandteile des Wassers auch in oder an den Pflanzen nachweisen können.

Zwar gehen manche pflanzenschädliche Bestandteile, z. B. arsenige Säure — sie wirkt desorganisierend auf das Protoplasma der Wurzeln — nur in äußerst geringer Menge in die oberirdischen Pflanzen über; andere schädliche Stoffe, wie Rhodanammonium, erfahren, wenn sie überhaupt aufgenommen werden, alsbald eine Zersetzung, so daß man sie schwerlich in den Pflanzen auffinden wird; aber eine Reihe von derartigen schädlichen Stoffen werden direkt von den Pflanzen aufgenommen und können darin in erhöhter Menge nachgewiesen werden, so die Chloride, Metallsulfate 2c.

Behufs Bestimmung derselben werden zu einer Zeit mit lebhaftem Wachstum (am besten im Juni bis Mitte Juli) gute und hinreichende Durchschnittsproben der Pflanzen bzw. Bäume von den beschädigten und ebenso gleichzeitig von denselben Pflanzen und Bäumen von nicht beschädigten, möglichst nahe gelegenen Grundstücken mit thunlichst derselben Bodenart entnommen und beide in ganz gleicher Weise nach dem Veraschen auf die fraglichen Bestandteile untersucht (vergl. unter „Pflanzenasche" S. 202).

Bei Bäumen sammelt man zweckmäßig Wurzeln, Holz, Zweige und Blätter für sich und unterwirft diese getrennt der Untersuchung, ebenso Samen und Knollen bzw. Wurzeln getrennt von Halmen bzw. Blättern. Auch giebt unter Umständen eine Untersuchung der Asche auf Stickstoff, Fett, Holzfaser 2c. Aufschluß darüber, wie durch die Einwirkung des verunreinigten Wassers die Qualität der landwirtschaftlichen Nutzpflanzen beeinträchtigt worden ist.

f) Schädlichkeit für das Grund- bzw. Brunnenwasser.

Ein verunreinigtes Bach- oder Flußwasser kann unter Umständen auch dadurch schädlich wirken, daß es in den Boden versickert, weiter ins Grundwasser gelangt und dadurch Brunnen verunreinigt. Dasselbe ist der Fall, wenn das Regenwasser von Schutt- und Schlackenhalden oder Schwefelkiesabbränden oder endlich das Abwasser aus Klär- und Reinigungsanlagen in den Boden versickert.

Man muß in solchen Fällen die fraglichen Bestandteile entweder direkt im Grund- bzw. Brunnenwasser nachweisen können oder wenigstens deren Umsetzungsprodukte. So setzen sich die Metallsulfate bzw. freie Schwefelsäure oder Salzsäure im Boden mit dem kohlensauren Calcium bzw. kohlens. Magnesium zu Sulfaten der letzteren und unlöslichen Carbonaten der Metalle um, und man wird in solchen Fällen, wenn auch nicht die ursprünglichen Sulfate bzw. freien Säuren, so doch eine erhöhte Menge schwefelsaures bzw. Chlorcalcium oder Chlormagnesium vorfinden.

Selbstverständlich muß man auch hier Grund- und Brunnenwasser von gesundem, nicht infiziertem Boden thunlichst oberhalb der Grundwasserströmung zum Vergleich untersuchen.

Digitized by Google

Dabei empfiehlt es sich, an mehreren Stellen zwischen dem fraglichen Brunnen und der verunreinigenden Quelle Grundwasserproben zu entnehmen, um den Gang desselben im Boden zu verfolgen und den Zusammenhang zwischen Brunnen und verunreinigender Quelle zu beweisen.

Mit vorstehenden Ausführungen habe ich nur die wichtigsten Gesichtspunkte andeuten wollen, die bei Beantwortung von Fragen, welche die Flußverunreinigung und deren Schädlichkeit betreffen, zu beachten sind. Ebensowenig wie für Vorschriften zur Untersuchung der Schmutzwässer, so ist es auch hier nicht möglich, für alle und jeden Fall allgemein gültige, zu beachtende Regeln zu geben, weil die Verhältnisse gar zu vielseitig sind.

Die chemische Untersuchung selbst bietet in den seltensten Fällen Schwierigkeiten; bezüglich der Schädlichkeit der verunreinigenden Bestandteile der Abwässer sind in des Verfassers Schrift: „Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen 2c. Berlin 1887" weitere Anhaltepunkte enthalten und wo solche fehlen, da müssen evt. direkt neue einschlägige Versuche angestellt werden.

Digitized by Google

Beschädigung der Vegetation durch Rauch und Staub.

Neben der Schädigung von Boden und Pflanzen durch Abflußwässer aus Fabriken bilden nicht selten auch die gas- und staubförmigen Produkte besonders der Hüttenwerke Gegenstand von Klagen und Beschwerden der Grundbesitzer in industriereichen Gegenden.

Der Agrikulturchemiker wird daher häufig auch mit dem Nachweis dieser Art Beschädigungen beauftragt, weshalb hier eine kurze Anleitung, wie diese Beschädigungen nachgewiesen werden, gegeben werden möge.

Je nach der Natur des in einem Hüttenwerk oder einer Fabrik verarbeiteten Materials, der fertigen Produkte und der Abfallstoffe hat sich die Untersuchung zu richten auf schädliche Gase, wie z. B. Schwefelsäure, schweflige Säure, lösliche Metallsulfate und Metallchloride, Chlor, Salzsäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Fluorwasserstoff oder auf feste staubförmige Körper wie Metalloxyde, Soda, Kalk, Kohlenteilchen 2c.

I. Nachweis von Beschädigungen durch gasige und saure Bestandteile des Rauches.

Die schädliche Wirkung der sauren Rauchbestandteile beruht nach Jul. v. Schroeder[1]) darauf, daß die Säuren bzw. löslichen Metallsulfate und Chloride sich mit den Wasserdämpfen der Luft auf die Blätter, Nadeln und Pflanzenteile niederschlagen, daß dieselben Wasser aus der Pflanzensubstanz anziehen, die Transpiration in den Blättern bzw. Nadeln herabsetzen, somit die normale Wassercirkulation abändern, durch welche Störung, bei hinreichend starker und anhaltender Einwirkung, die Pflanze oder der Baum schließlich abstirbt.

Nach C. v. Nägeli[2]) ist indes die so entzogene Wassermenge (oder bei schwefliger Säure auch die entzogene Sauerstoffmenge) nicht groß genug,

[1]) Landw. Versuchsst. 1872. S. 321, 1873. S. 447 und 1879. S. 392, ferner in Jul. v. Schroeder und C. Reuß: Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch. Berlin 1883.

[2]) C. v. Nägeli: Theorie der Gährung. München 1879. S. 86 u. 87.

Digitized by Google

um die Wirkungen des Vertrocknens und Absterbens der Blätter hervorzurufen. C. v. Nägeli nimmt an, daß die Säure (schweflige Säure) die Lebensthätigkeit des Protoplasmas in den Zellen der Blätter bzw. Nadeln unterdrückt, so daß das Vertrocknen der letzteren nur eine sekundäre Erscheinung ist, welche immer eintritt, wenn in dem Gewebe der Blätter durch irgend eine schädliche Ursache die normalen Prozesse gestört werden.

Welches auch die Ursache der Einwirkung der sauren Rauchgase sein mag, jedenfalls kann an der Schädlichkeit derselben nicht gezweifelt werden. Aber auch hier hat man für den Nachweis dieser Beschädigungen eine Reihe von Umständen zu beachten, um in der Beurteilung nicht fehl zu gehen.

A. Vorprüfung und Augenscheinnahme.

Behufs Nachweises dieser Beschädigungen ist zunächst

1. die richtige Zeit der Besichtigung und Probenahme zu beachten.

Da die durch saure Rauchgase und Metalldämpfe bewirkten Beschädigungen die größte Ähnlichkeit mit vergilbten Blättern oder mit durch Nachtfrost oder Dürre bewirkten Beschädigungen haben, so muß die Besichtigung und Probenahme zu einer Zeit stattfinden, wo lebhaftes Wachstum vorhanden ist und wo keine Nachtfröste oder große Trockenheit eingewirkt haben. Die passendste Zeit wird daher im allgemeinen im Juni und Anfang Juli sein. Aber auch dann hat man sich stets darüber Rechenschaft zu geben, ob für die Zeit und die Gegend Nachtfröste oder anhaltende Dürre ausgeschlossen waren. Der Probenahme hat alsdann eine genaue Besichtigung und Untersuchung der äußeren Vegetationsverhältnisse in nächster und weiterer Umgebung der fraglichen schädlichen Quelle voranzugehen. Dabei sind

2. die herrschenden Windverhältnisse der Gegend zu berücksichtigen.

Wenn nämlich, wie durchweg in Deutschland, Süd-, Südwest- und Westwinde vorherrschen, so muß sich die Beschädigung auch vorwiegend nach der entgegengesetzten Richtung, also im Osten bis nach Norden hin stärker geltend machen, als in der entgegengesetzten Richtung von der fraglichen Rauchquelle aus; dieses um so mehr, als die Süd- bis West- und nördlichen Winde durchweg feuchter als die östlichen Winde zu sein pflegen und auf diese Weise ebenfalls stärker einwirken. In enggeschlossenen Thälern folgen die Rauchgase indes nicht immer den allgemein wehenden Winden, sondern je nach den Verhältnissen einer oder nur zwei Richtungen, wobei sich dieselben meistens an einer oder einigen Stellen vorwiegend niederschlagen.

Auch in freier Ebene schlagen sich die Rauchgase bei feuchter und drückender Luft nicht selten regelmäßig an bestimmten Stellen nieder und rufen dort vorwiegend Beschädigungen hervor, während näher und entfernter liegende Stellen verschont bleiben bzw. äußerlich keine Beschädigungen wahrnehmen lassen.

Vor allen Dingen sind:

Digitized by Google

3. die äußeren Merkmale und Erscheinungen der Vegetation zu beachten und zu verzeichnen.

Auf Rasenflächen zeigen sich bei Beschädigungen durch saure Rauchgase oft gelb bis braun gefärbte Partieen, auf denen der Graswuchs entweder ganz zerstört ist oder auf denen sich die einzelnen Halme durch ein rostfleckiges, gelbes Aussehen von gesunden Halmen unterscheiden.

Bei Baum-Beschädigungen ist die Rinde der Stämme, welche der fraglichen schädlichen Quelle zugekehrt ist, nicht selten schwarz gefärbt, korrodiert oder gar zum Teil ganz abgefressen, während auf der Schutzseite normale Beschaffenheit vorhanden sein kann.

Die Kronen der Bäume sind bei stärkeren Einflüssen abgestorben, die Zweige entblättert und geschwärzt.

Vorwiegend aber sind es die Blätter bzw. Nadeln der Bäume, Garten- und Feldfrüchte, auf deren Aussehen man zu achten hat.

Besonders charakteristisch sind hier die gelbbraun erscheinenden Ränder der Blattspreiten und die zwischen den Blattnerven vorhandenen, ebenso gefärbten größeren oder kleineren Flecken, welche nicht selten an ihren Grenzen einen dunkler gefärbten Rand haben.

Bei intensiverer Einwirkung ist oft das ganze Blatt bis auf einen schmalen Streifen der Mittelrippe gelb gefärbt.

Das Laub der Nadelhölzer ist besonders empfindlich gegen schädliche Gase, denn bei ihnen findet man zuerst deutliche Anzeichen einer Schädigung. Vielfach sind die Zweige ganz von Nadeln entblößt oder die letzteren kontrastieren auffallend durch ihre gelben Spitzen gegen die gleichmäßig tiefgrüne Farbe gesunder Exemplare.

Nachfolgende Zeichnungen geben ein Bild von dem äußeren Aussehen solcherweise beschädigter Blätter, wie sie in dem bedeutenden Werk: „Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch von Jul. v. Schroeder und C. Reuß, Berlin 1883," abgebildet sind.

Die Abbildungen Fig. 180 Blatt von Eiche, Fig. 181 von Birke, Fig. 182 von Ebereſche, Fig. 183 und 184 von Rotbuche, Fig. 185 von Linde, Fig. 186 schwächer, Fig. 187 stark beschädigte Fichte, Fig. 188 stark beschädigte Kiefer, Fig. 189 Lärche — die hellen Stellen der Nadeln sind gelb bis rotbraun und bedeuten die Beschädigungen — sind nach der Natur, von Rauchverletzungen im Harz durch schweflige bzw. Schwefelsäure herrührend, aufgenommen, während Fig. 190 Blatt des Apfelbaumes, Fig. 191 Blatt des Birnbaumes und Fig. 192 vom Kirschbaum durch Salzsäure bewirkte Verletzungen in der Nähe einer Fabrik, welche Kochsalz auf Salzsäure und Natriumsulfat verarbeitete, darstellen.

Hier sehen die Salzsäureverletzungen allerdings etwas anders aus, als die Verletzungen durch Schwefelsäure bzw. schweflige Säure; indes haben v. Schroeder und Reuß bei eigenen künstlichen Versuchen über die Einwirkung von schwefliger und Schwefelsäure auf Blätter ganz ähnliche Randverletzungen erhalten.

Vielfach wird geltend gemacht, daß auch, ohne daß äußere Krankheitserscheinungen an den Gewächsen wahrnehmbar seien, bereits eine unsichtbare Beschädigung, eine infolge der gestörten Blatthätigkeit eintretende Zu-

[Fortsetzung S. 630.]

Digitized by Google

Fig. 180. Blatt der Eiche.

Fig. 181. Blätter der Birke.

Digitized by Google

Fig. 182. Blätter der Ebereſche.

Digitized by Google

Fig. 183. Junge Blätter der Rotbuche.

Fig. 184. Aeltere Blätter der Rotbuche.

Digitized by Google

Fig. 185. Blatt der Linde.

Fig. 186. Zweig einer schwach beschädigten Fichte.

Fig. 187. Zweig einer stark beschädigten Fichte.

Digitized by Google

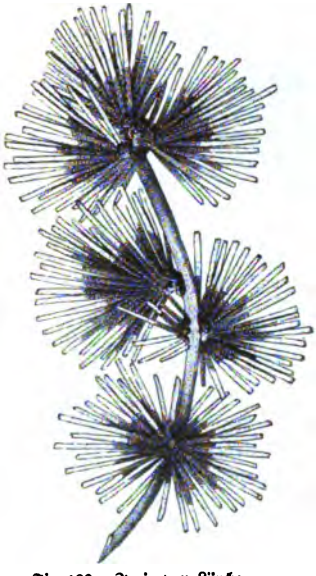


Fig. 189. Zweig von Lärche.

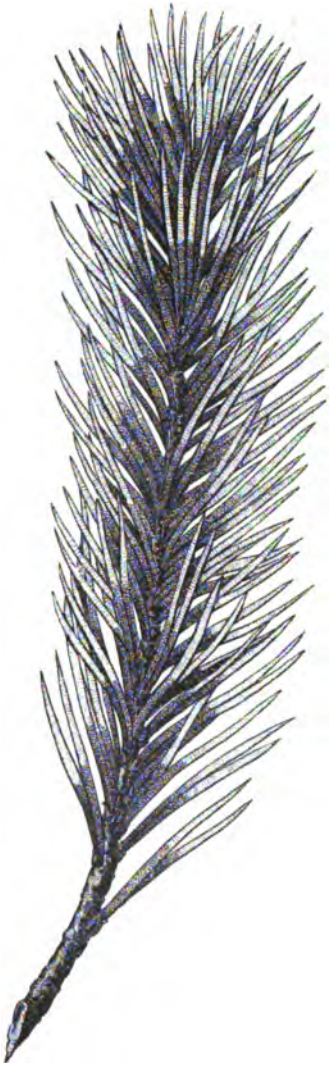


Fig. 188. Zweig von Kiefer.
(Blätter bzw. Nadeln Fig. 180—189 sämtlich durch schwefelige Säure bzw. Schwefelsäure beschädigt.)

Fig. 190. Blatt des Apfelbaums
(durch Salzsäure beschädigt).

Digitized by Google

Fig. 185. Blatt der Linde.

Fig. 186. Zweig einer schwach beschädigten Fichte.

Fig. 187. Zweig einer stark beschädigten Fichte.

Digitized by Google

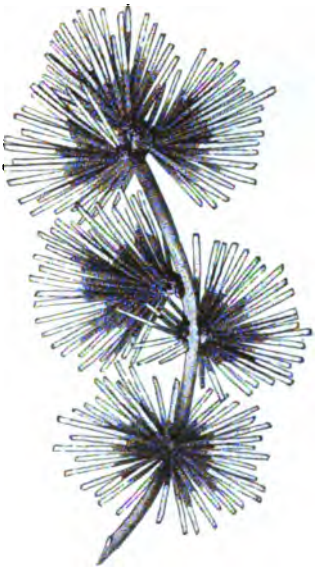


Fig. 189. Zweig von Lärche.

Fig. 188. Zweig von Kiefer.
(Blätter bzw. Nadeln Fig. 180—189 sämtlich durch schwefelige Säure bzw. Schwefelsäure beschädigt.)

Fig. 190. Blatt des Apfelbaums (durch Salzsäure beschädigt).

Digitized by Google

Fig. 191. Blatt des Birnbaumes.

Fig. 192. Blätter des Kirschbaumes. (durch Salzsäure beschädigt.)

wachsverminderung (z. B. kleinere Jahresringe bei Holz) eingetreten sein können; denn wenn die Krankheit sich äußerlich auf den Blättern geltend mache, sei schon ein sehr hoher Grad von Erkrankung vorhanden. Es ist das allerdings richtig, aber die Ermittelung solcher Zuwachsverluste, für welche Kraft[3]) sogar eine mathematische Formel aufgestellt hat, gehört zu den größten Schwierigkeiten.

Jedenfalls können derartige Zuwachsverluste (die sog. unsichtbaren Schäden) nur von einem erfahrenen Forstmann und Landwirt (bzw. Pflanzenphysiologen) beurteilt werden; der Chemiker thut wohl daran, sich hierüber eines Urteils zu enthalten.

4. Der verschiedene Grad der Erkrankung der einzelnen Baumgattungen und Feldfrüchte.

Die einzelnen Baumgattungen und Feldfrüchte sind sehr verschieden empfindlich bzw. resistenzfähig gegen saure Rauchgase. Manche empfindliche Sorten zeigen schon bei einer geringgradigen Einwirkung eine deutlich wahrnehmbare äußere Erkrankung; andere, weniger empfindliche dagegen

[3]) Zeitschr. f. Forst- und Jagdwesen 1887. S. 270.

Digitized by Google

können erhebliche Mengen des schädlichen Stoffes in sich aufgenommen haben, ohne daß sie äußerlich die schädliche Einwirkung erkennen lassen.

Im allgemeinen kann man die Behauptung aufstellen, daß die Widerstandsfähigkeit der Pflanzen beeinflußt wird durch die der betreffenden Pflanze mehr oder weniger zusagende Bodenbeschaffenheit und die klimatischen Verhältnisse, daß also diejenigen Pflanzen die größte Widerstandsfähigkeit zeigen, welche unter normalen Verhältnissen für den betreffenden Boden und das betreffende Klima am besten passen.

Auf Grund vieler Beobachtungen und Ermittelungen stellen v. Schroeder und Reuß in ihrem genannten Werke und zwar für den Harz folgende Resistenzreihe der Waldbäume (von oben nach unten folgend) auf:

1. Spitzahorn, Acer platanoides,
2. Eiche, Quercus-Arten
3. Berg- und Feld-Ahorn, Acer pseudo-platanus campestris,
4. Balsam- und Schwarzpappel, Populus balsamifera nigra,
5. Aspe, Populus tremula,
6. Ulme, Ulma effusa,
7. Esche, Fraxinus excelsior,
8. Weiß- und Sahlweide, Salix alba und S. caprea,
9. Akazie, Robinia pseudo-acacia,
10. Kastanie, Aesculus hippocastanum,
11. Apfelbaum, Pirus malus,
12. Winterlinde, Tilia parvifolia,
13. Ebereesche, Sorbus aucuparia,
14. Roterle, Alnus glutinosa,
15. Birke, Betula alba,
16. Sommerlinde, Tilia grandifolia,
17. Hainbuche, Caprinus betulus,
18. Rotbuche, Fagus silvatica,
19. Vogelkirsche, Prunus avium,
20. Kiefer, Pinus silvestris,
21. Fichte, Abies excelsa.

Die Eiche ist, wie viele Untersuchungen gezeigt haben, das resistenzfähigste Laubholz; sie geht am nächsten an die Rauchquelle heran, während Birken, Buchen, besonders aber die Nadelholzarten sich als sehr empfindlich gegen Hüttenrauch erwiesen haben.

Zu den empfindlichsten Bäumen sind auch die Obstbäume zu rechnen, und zwar sind es hier die Pflaumen und Kirschen, welche weniger Rauch vertragen und schneller leiden, als Äpfel und Birnen. Selbstverständlich leiden die einzelnen Individuen einer und derselben Baumart nicht gleich stark.

Wie unter den Menschen und Tieren z. B. das besser genährte Individuum eine Krankheit abwendet oder übersteht, so widersteht auch das kräftig ernährte Individuum eines Baumes in üppigem Wachstum dem Anprall der schädlichen Dämpfe ohne Zweifel eher, als ein an sich schwächliches Individuum.

So kann es kommen, daß z. B. der eine Apfelbaum bereits abgestorben ist, während ein anderer noch mäßiges Wachstum und Fruchtansatz zeigt.

Unter den landwirtschaftlichen Feld- und Gartenfrüchten sind Kartoffeln und Hackfrüchte am widerstandsfähigsten, dann folgen die Halmfrüchte, von denen das Wintergetreide am meisten aushält; am empfindlichsten sind Klee, Futtergewächse und Gräser im Jugendzustande.

Wir hatten Gelegenheit, Untersuchungen von durch Hüttenrauch geschädigten Feld- und Gartenfrüchten auszuführen, welche zeigen, wie ver-

Digitized by Google

schieden die Größe der Aufnahme von Schwefelsäure[4]) durch dieselben unter sonst gleichen Verhältnissen sein kann.

Es wurden in 1000 Teilen sand- und wasserfreier Blattsubstanz nachstehende Mengen Schwefelsäure (SO_3) gefunden:

	gesund	krank	Differenz zwischen gesund u. krank
Bohnen	6,119	6,561	0,442
Buchweizen	5,175	5,880	0,705
Gras	7,105	8,336	1,231
Roggen	3,684	5,610	1,926
Weizen	2,179	4,412	2,233
Kohl	27,29	30,843	3,553
Hafer	2,926	6,788	3,862
Kartoffeln	13,00	17,500	4,500

Im übrigen muß nochmals betont werden, daß die vorstehende Empfindlichkeitsskala nur einen relativen Werth hat, d. h. daß sie nur da mit einer gewissen Regelmäßigkeit auftritt, wo die Gewächse unter den ihnen günstigen Bedingungen wachsen.

Sind diese Bedingungen je nach Bodenart, Düngung, Witterung ꝛc. für die einzelnen Arten ungünstige, so kommen auch vielfach Abweichungen von vorstehenden Regeln vor.

Stehen aber die Gewächse unter den gleichen und günstigen Verhältnissen, dann ist die vorstehende Empfindlichkeitsskala insofern für die praktische Expertise von Bedeutung, als darnach im allgemeinen die einzelnen Bäume- und Pflanzengattungen erkrankt sein müssen.

Wenn in einer Waldparzelle unter sonst gleichen Verhältnissen die Eichen oder Buchen mehr erkrankt und abgestorben sind, als die Nadelhölzer, oder desgleichen in einem Obsthof die Äpfelbäume mehr als die Pflaumenbäume, so ist entweder eine Rauchbeschädigung durch saure Dämpfe ausgeschlossen oder es sind neben dieser noch andere Ursachen der Erkrankung vorhanden.

Die durch schweflige Säure, Schwefelsäure oder Salzsäure oder Metallvitriole bewirkten braunen Ränderungen und Flecken der Blätter bzw. Nadeln sehen sich äußerlich mehr oder weniger gleich, d. h. man kann aus den äußeren Erscheinungen nicht schließen, ob eine Beschädigung durch Salzsäure oder Schwefelsäure vorliegt (vergl. S. 624).

5. Grad der Erkrankung je nach der Entfernung von der Rauchquelle.

Der Grad der Erkrankung der Gewächse muß, wie schon unter 2 S. 623 geltend gemacht ist, da am stärksten sein, wo sich die Rauchgase am meisten und im concentriertesten Zustande niederschlagen. Die Beschädigung tritt daher naturgemäß in der Nähe der Rauchquelle stärker hervor, als weiter entfernt. Häufig beobachtet man 3 oder mehr Zonen um die Rauchquelle herum. In der ersten ist alles abgestorben, in der zweiten weiteren Ent-

[4]) Bei Garten- und Feldgewächsen ist der Gehalt an Schwefelsäure allerdings auch sehr von der Art der Düngung abhängig.

Digitized by Google

fernung zeigen die Bäume schon vielfach trockne Kronen und Äste, während die Blätter und Nadeln die äußeren Krankheitserscheinungen deutlich hervortreten lassen; in der dritten Zone fangen nur letztere Erscheinungen an Blättern und Nadeln sich eben bemerkbar zu machen.

In nächster Nähe der Rauchquelle machen Schwefelsäure und lösliche Metallvitriole, wenn solche vorhanden sind, sich am stärksten geltend, weil sie als die spezifisch schwersten Bestandteile der Rauchgase sich am ersten niederschlagen.

Mit der größeren Entfernung von der Fabrik muß dann auch der Gehalt der Gewächse an dem schädigenden Bestandteil abnehmen. Dieses pflegt auch durchweg der Fall zu sein; so fanden wir z. B. bei durch Rauchgase einer Zinkblende-Rösthütte verursachter Beschädigung in derselben Richtung von letzterer pro 1000 Teile sandfreie Pflanzentrockensubstanz an Schwefelsäure (SO_3) in einer Entfernung von:

	25 Minuten		45 Minuten		75 Minuten von der Fabrik	
	Eiche	Weimuthskiefer	Eiche	Weimuthskiefer	Eiche	Weimuthskiefer
Blätter . . .	8,26	6,98	5,60	5,46	4,92	3,89
Junge Zweige	2,85	2,42	2,44	2,48	2,48	1,94

Auch dieser Grad der Erkrankung und der verschiedene Gehalt an dem schädigenden Bestandteil je nach der Entfernung von der Rauchquelle kann als Anhaltepunkt mit dienen zur Entscheidung der Frage, ob eine Rauchbeschädigung vorliegt oder nicht. Denn wenn die Beschädigung durch andere Ursachen bewirkt worden ist, muß der Gehalt an dem vermuteten schädigenden Bestandteil in einer geringeren oder größeren Entfernung von der schädigenden Quelle mehr oder weniger gleich sein.

6. Sonstige abnorme Erscheinungen an den Gewächsen.

Neben den vorstehenden Erscheinungen ist weiter zu beachten, ob sich an den Bäumen und Pflanzen bzw. deren Blättern sonstige Krankheitsursachen entdecken lassen; denn außer Nachtfrost und Dürre, wie schon unter 1. S. 623 erwähnt, vermögen auch Insekten (wie Aphis cerasi Kirschblattlaus, Rhynchites alliariae Blattrippenstecher, Chrysomela populi Pappelblattkäfer, Chermes laricis Lärchenblattlaus und Tinea laricinella 2c.) oder Pilze (wie die Blattrostarten u. s. w. Peronospora bzw. Phytopthora bei Kartoffeln 2c.) Erkrankungen an den Blättern hervorzurufen, welche äußerlich auf den ersten Blick die größte Ähnlichkeit mit Säurebeschädigungen haben.

Man muß daher bei der Lokalbesichtigung an Ort und Stelle auf derartige Vorkommnisse Rücksicht nehmen und später im Laboratorium die entnommenen Proben einer mikroskopischen Untersuchung unterwerfen, ob sich Reste von Insekten bzw. Pilze an den Blättern bzw. den erkrankten Stellen nachweisen lassen.

Wenn letzteres der Fall ist, dann müssen diese Erkrankungen auch anderswo und in einem größeren Umkreise der Rauchquelle auftreten; denn Insekten- und Pilzkrankheiten beschränken sich durchweg nicht auf einen kleinen Raum um eine Fabrik herum.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß nach unseren Versuchen Soda- und Kalkstaub an Blättern ebenfalls Verletzungen, braune Flecken

Digitized by Google

und Ränderungen bzw. gelbe Spitzen bei den Nadelhölzern hervorrufen, welche den durch die sauren Rauchgase hervorgerufenen ähnlich sind.

B. Probenahme.

Nachdem man sich über alle vorstehenden Punkte Rechenschaft gegeben hat, schreitet man zur Probenahme des Materials für Zwecke der chemischen Untersuchung.

An solchen Orten, an denen die Blätter die oben beschriebenen Erscheinungen zeigen, die auf eine Erkrankung durch äußere Einflüsse schließen lassen, nimmt man von jeder Art der in Frage kommenden Pflanzen und zwar von verschiedenen Stellen diejenigen Blätter nebst den fleischigen Blattrippen, welche jene vorher beschriebenen Merkmale tragen und zwar so viel, daß das Gewicht derselben etwa $^1/_2$—1 kg beträgt.

Charakteristisch für die Rauchbeschädigungen ist meistens, daß beim Abbrechen der Blätter und Zweige die Hände stark geschwärzt, dagegen bei gesunden Bäumen und Pflanzen nur schmutzig grau werden.

Von Bäumen nehme man die Proben möglichst aus der Krone und von den Spitzen der Zweige; von Feldfrüchten ganze Pflanzen, jede Art für sich, von mehreren Stellen der fraglichen Grundstücke.

Man entnimmt die ersten Proben in der schädigenden Nähe der Rauchquelle, weitere in der 2ten, 3ten Zone in größerer Entfernung von derselben, bzw. von den Grundstücken, für welche die Säurebeschädigung in Betracht kommt, verfolgt dann die Vegetation in derselben Richtung von der Fabrik, bis man an Stellen kommt, wo äußere Krankheitserscheinungen gar nicht mehr zu bemerken sind, sondern ein gesundes kräftiges Wachstum vorhanden ist.

Hier entnimmt man von ganz denselben gleichalterigen Baumarten, Feld- oder Gartenfrüchten, welche an den fraglichen Stellen als beschädigt angesehen worden sind, gesunde Gegenproben, indem man jedesmal den Standort, die Entfernung von der Rauchquelle, Windrichtung und Vegetationsperiode 2c. notiert.

Die gesunden Gegenproben werden von denselben Arten auf thunlichst derselben Bodenart entnommen. Weil dieses aber nicht immer angeht, und häufig der Einwand gemacht wird, daß der erhöhte Gehalt an Säure (Schwefel- oder Salzsäure) von einem Mehrgehalt des Bodens herrühren könne, so empfiehlt es sich, stets an den Stellen, wo die Pflanzen- bzw. Blattproben entnommen werden, auch Bodenproben zu entnehmen und zwar von Obergrund und Untergrund, von letzterem jedesmal bis zur Tiefe der Wurzeln, also auf Wald- oder Obstbaumparzellen bis zu 1 m Tiefe.

Bei Feld- und Gartengewächsen ist dazu auch die Art und Menge der vorhergegangenen Düngung zu vermerken.

Die so entnommenen Proben werden im Laboratorium in üblicher Weise für die Analyse vorbereitet; man läßt sie in einem säurefreien Raum an der Luft abtrocknen, verfährt mit dem Boden nach S. 6 (vergl. auch Nachträge), während die Blatt- und Pflanzenproben bei 50—60° vorgetrocknet und mittelst der Schrotmühle (S. 243) pulverisiert werden.

Digitized by Google

C. Chemische Untersuchung der entnommenen Pflanzenteile.

1. Bei Beschädigung durch Schwefelsäure und schweflige Säure.

Da die Säure nach den Versuchen von Stöckhardt und v. Schröder in die Blätter eindringt, bzw. von diesen aufgenommen wird, so müssen die solcherweise beschädigten Blätter bzw. Pflanzen einen erhöhten Gehalt an Schwefelsäure aufweisen.

In den meisten Fällen genügt es

a) die Gesamtmenge an Schwefelsäure + Schwefel zu bestimmen. Für den Zweck werden 10 g der lufttrockenen, feinpulverigen Substanz mit 50 cc einer Sodalösung, welche 50 g reines wasserfreies Natriumcarbonat pro 1 l enthält, in einer Platinschale gut gemischt, zur Trockne verdampft und über einer Spiritusflamme[5]) verkohlt.

Die verkohlte Masse wird nach S. 203 mit Wasser ausgelaugt, die ausgelaugte Kohle vollständig verbrannt, Lösung + Asche unter Zusatz von Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, um die Kieselsäure abzuscheiden, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, filtriert und im Filtrat die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium gefällt, indem man den erhaltenen Niederschlag wie üblich durch Auskochen mit Salzsäure reinigt.

Der nach Aufnehmen der Asche mit Salzsäure auf dem Filter verbleibende Rückstand dient zur Bestimmung des Sandes, indem man ihn mit mäßig concentrierter Lösung von Soda und Ätznatron auskocht, filtriert und einäschert.

Die Menge der vorhandenen Schwefelsäure wird auf sand- und wasserfreie Substanz umgerechnet.

Diese wie die anderen Untersuchungen werden stets ganz gleichmäßig bei kranken wie gesunden Gegenproben ausgeführt.

b) Bestimmung der in Wasser löslichen Schwefelsäure bzw. des anhängenden Flugstaubes.

Bei Begutachtungen von Rauchschäden wird nicht selten eingewendet, daß die Bestimmung der Schwefelsäure nach vorstehendem Verfahren unzulässig sei, weil dieselbe nicht bloß die fertig gebildete Schwefelsäure, auf welche es hier allein ankomme, einschließe, sondern auch den an Eiweiß oder Metallen gebundenen Schwefel. Wenngleich durch nichts erwiesen ist, daß die durch die Blätter aufgenommene schweflige Säure oder Schwefelsäure als solche bestehen bleiben und die letztere nicht ebenso wie die durch die Wurzeln aufgenommene Schwefelsäure zu organischen Verbindungen reduziert wird, so empfiehlt es sich doch, unter Umständen auch eine Bestimmung der in Wasser löslichen Schwefelsäure vorzunehmen und damit eine Bestimmung der löslichen und unlöslichen Metalle zu verbinden. Man erfährt auf diese Weise auch, ob neben den Säuren lösliche Metallsulfate

[5]) Da Leuchtgas häufig nicht unwesentliche Mengen Schwefelverbindungen enthält, die möglicherweise als Verbrennungsprodukte (schwefelige und Schwefelsäure) in den Schaleninhalt gelangen können, wird die Veraschung zweckmäßig über einer Spiritusflamme aus reinem nicht denaturierten Spiritus vorgenommen.

Digitized by Google

bzw. Metallchloride und weiter Flugstaub eingewirkt haben. Denn fast stets kommt neben den Rauchgasen auch Flugstaub in Betracht. Behufs Nachweises dieser Bestandteile werden 25—50 g der feingepulverten Substanz nach S. 208 zuerst mit Wasser ausgewaschen und die wässerige Lösung in 2 Teile geteilt; die eine Hälfte verdampft man unter Zusatz von kohlensaurem Natrium bis zur deutlich alkalischen Reaktion zur Trockne, äschert ein und verfährt wie unter a) zur Bestimmung der Gesamt-Schwefelsäure.

Die andere Hälfte wird für sich oder unter Zusatz von etwas Salpeter eingedampft und eingeäschert, um in der Asche die löslichen Metallverbindungen (Blei, Kupfer, Zink 2c.) wie üblich (vergl. S. 206) zu bestimmen.

Den Rückstand von der Behandlung mit Wasser durchfeuchtet man mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium wie unter a), trocknet, verascht, verdampft die Asche mit Salzsäure zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, teilt die Lösung in 2 Teile und bestimmt wie vorhin in der einen Hälfte die Schwefelsäure, in der anderen die Metalle.

Man erfährt auf diese Weise die Menge des unlöslichen Schwefels und der unlöslichen Metalle, welche in Form von Oxyden oder Schwefelverbindungen einen Anhaltepunkt für die Menge des vorhandenen Flugstaubes geben. Letztere geht durchweg mit der vorhandenen Schwefelsäure parallel.

Auch hat es nach verschiedenen vergleichenden Bestimmungen keinen Einfluß auf die Schlußfolgerungen, ob man nur die in Wasser lösliche Schwefelsäure bzw. Schwefelverbindungen oder den Gesamt-Schwefel zu Grunde legt; denn die Beziehungen im Gehalt zwischen „krank" und „gesund" bleiben dieselben. So fand Verf. an Schwefelsäure für die sandfreie Trockensubstanz Blätter bzw. Nadeln:

	Fichte		Birnbaum		Pflaumenbaum	
	krank %	gesund %	krank %	gesund %	krank %	gesund %
1. Durch Einäschern mit Soda	0,695	0,501	0,404	0,300	0,523	0,420
2. Durch Extrahieren mit Wasser	0,664	0,282	0,389	0,149	0,507	0,223

Hier stellt sich sogar das Verhältnis der in Wasser löslichen Schwefelsäure zwischen krank und gesund als ein weiteres heraus, wie bei der Gesamt-Schwefelsäure, was darauf hinzudeuten scheint, daß durch die Einwirkung der Säure-Dämpfe der Lebensproceß in den Blättern bzw. Nadeln gestört wurde, infolge dessen nicht so viel Schwefelsäure zu unlöslichen organischen Verbindungen umgewandelt worden ist.

c) Bestimmung der Asche und der Kohlensäure derselben.

Das Eindringen der Säuren von außen in die Blätter bzw. Nadeln hat häufig ein Nachwandern von Basen aus dem Innern in letztere zur Folge, wodurch einerseits der Aschegehalt in den erkrankten Blättern bzw. Nadeln erhöht, andererseits der Kohlensäuregehalt der Asche unter Umständen vermindert werden kann.

Verf. fand z. B. bei einer gleichzeitig durch schweflige Säure bzw. Schwefelsäure und durch Salzsäure aus einer chemischen Fabrik verur-

Digitized by Google

sachten Beschädigung unter anderem pro 100 sandfreie Trockensubstanz Blätter:

	Gesamtasche (kohle- und sandfrei)	Kohlensäure in d. Asche von 100 Trockensubstanz	Kohlensäure in Prozenten der Asche	Schwefelsäure	Chlor
	%	%	%	%	%
1. Weinstock, krank	11,73	0,818	6,97	1,075	0,827
„ gesund . . .	9,34	1,304	13,97	0,477	0,192
2. Weiden, krank	10,17	0,364	3,58	2,202	0,998
„ gesund	8,89	1,271	14,30	1,303	0,446
3. Salatbohnen, krank .	17,07	0,612	3,58	0,939	1,567
„ gesund . .	13,76	1,339	9,66	0,336	0,558

Es kann daher unter Umständen die Bestimmung der Gesamtasche und der Kohlensäure in letzterer mit als Anhaltepunkt dienen, ob eine Säure-Beschädigung vorliegt.

Für Bestimmung der Asche verfährt man nach S. 203; man äschert 10 g der feingepulverten Substanz ein und erhitzt so lange, bis die Asche weiß gebrannt ist. Alsdann wird die Asche mit kohlensaurem Ammon durchfeuchtet, zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde erwärmt, bis alles kohlensaure Ammon verjagt ist, nach dem Erkalten gewogen und in der Asche in irgend einem Kohlensäure-Bestimmungsapparat entweder indirekt aus dem Gewichtsverlust oder auch durch Auffangen in Kalilauge (S. 16, 4 β) die Kohlensäure bestimmt.

Die salzsaure Flüssigkeit dient dann nach S. 635 weiter zur Bestimmung des Sandes (und event. der Kohle).

Es trifft aber nicht immer zu, daß die solcherweise durch Säuren beschädigten Blätter bzw. Nadeln mehr Asche und weniger Kohlensäure in letzterer enthalten[6]); man kann daher im Falle des Nichtzutreffens nicht schließen, daß keine Säure- bzw. Rauchbeschädigung stattgefunden hat. Wenn nämlich die Beschädigung schon tief eingegriffen hat und das Wachstum des Baumes bzw. der Pflanze längere Zeit stark gestört worden ist, so wird die Pflanze nicht mehr im stande sein, das Mißverhältnis zwischen Basen und Säuren in den Blättern bzw. Nadeln auszugleichen.

Man kann auch einwenden, daß die erhöhte Menge Asche und Schwefelsäure durch eine Mehraufnahme von Alkali- und Erde-Sulfaten bedingt worden ist.

Es wird aber bei wirklichen Säure-Beschädigungen sich immer herausstellen, daß der Mehrgehalt an Schwefelsäure gegenüber „gesunden" Pflanzen auch in Procenten der Asche bestehen bleibt.

2. Bei Beschädigung durch Salzsäure bzw. Chlor.

Bei Beschädigung der Vegetation durch Salzsäure bestimmt man das Chlor, indem man 10 g lufttrockne, feingepulverte Substanz wie vorstehend nach S. 635 1a mit 50 cc einer 5 %igen Lösung von Natriumcarbonat pro 1 l versetzt, wie dort einäschert, aber die Asche mit salpetersäurehaltigem Wasser aufnimmt und im Filtrat das Chlor wie üblich mit Silbernitrat fällt.

---

[6]) Vergl. E. Fricke: Landw. Versuchsst. Bd. 34, S. 277.

Digitized by Google

Da die hier in Betracht kommenden Chlorverbindungen — auch die Metall-Chloride mit Ausnahme etwa von Chlorblei — in Wasser löslich sind, so kann man bei Salzsäure-Beschädigungen ganz von der Bestimmung des Chlors in der wässerigen Lösung absehen.

Wie eine Beschädigung durch Salzsäure, so ist auch die durch freies Chlor, welches bei der Chlorkalkfabrikation entweichen kann, nachzuweisen. Im freien Zustande wirkt das Chlor durch Zerstörung des Chlorophylls stärker schädlich als Salzsäure; es geht aber durch den Wasserdampf der Luft bald in letztere über und wirkt dann wie diese.

Bei Salzsäure-Beschädigungen in der Nähe von Salinen oder der See kann geltend gemacht werden, daß der erhöhte Gehalt an Chlor in den Gewächsen auch durch Verwehen von kochsalz-haltigem Wasser bedingt wird. Dieses muß sich alsdann durch einen gleichzeitig erhöhten, dem Chlor entsprechenden Gehalt der Blätter bzw. Nadeln an Natron geltend machen. Man bestimmt für den Zweck in der Asche — selbstverständlich in der ohne Zusatz von Soda dargestellten Asche — den Gehalt an Natron nach S. 31.

3. Untersuchung auf Arsen.

Wenn in den Rauchgasen auch flüchtige Arsen-Verbindungen vorkommen oder wenn letztere mit dem Flugstaub auf die Gewächse aufgetragen sein sollten, so ist auch eine Bestimmung des Arsens von Belang. Man extrahiert alsdann 50 oder 100 g der feingepulverten lufttrockenen Substanz mit chemisch reiner — gleichzeitig wie alle anderen verwendeten Reagentien — auf Arsen zu prüfender Salzsäure von 1,10—1,12 spez. Gewicht unter Verdünnen mit Wasser (1:3), sowie unter Zusatz von chlorsaurem Kalium, und verfährt mit dem salzsauren Auszuge nach S. 184.

4. Beschädigung durch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Stickstoffsäuren.

Diese Art Beschädigungen gehören zu den Seltenheiten und sind auch bis jetzt noch kaum untersucht.

Ammoniak kann mitunter in größeren Mengen in Folge von Betriebsstörungen bei der Ammoniakdestillation aus Gaswasser oder in Ammoniak-Soda-Fabriken ꝛc. auftreten; man hat alsdann vereinzelt eine Beschädigung der in der Nähe stehenden, von den Dämpfen bestrichenen Bäume ꝛc. beobachtet. Dasselbe ist der Fall bei Verflüchtigung von Schwefelwasserstoff von Schlackenhalden, aus Gasfabriken, durch Verarbeitung von Sodarückständen ꝛc.

Derartige Beschädigungen durch die chemische Analyse nachzuweisen, ist bis jetzt nicht unternommen bzw. gelungen; denn die Einwirkungen finden meistens nur vorübergehend statt, so daß etwa ein erhöhter Gehalt an Stickstoff oder Schwefel in den Blättern bzw. Nadeln nicht wohl anzunehmen ist.

Nach einigen hiesigen Versuchen wirkt Ammoniak in der Luft in der Weise auf die Blätter der Bäume, daß die Randungen zunächst anfangen sich zu bräunen und diese Bräunung nach und nach das ganze Blatt überzieht; bei starker Einwirkung erscheint letzteres ganz geschwärzt. Ammoniak ruft solche Wirkung schon in einer Menge von 0,1 mg pro 1 l Luft hervor; junge Blätter leiden viel eher als ältere; auch hier erwies sich wie gegen saure Rauchgase die Eiche als am widerstandsfähigsten.

Schwefelwasserstoff ist nicht so schädlich wie schweflige Säure und Schwefelsäure.

Die Stickstoffsäuren (Salpetersäure, Untersalpetersäure, salpetrige Säure), welche mitunter bei der Fabrikation von Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure ꝛc. in

Digitized by Google

die Luft entweichen, wirken in ähnlicher Weise auf die Vegetation wie die Schwefelsäure und Salzsäure; indes dürfte es auch hier nur in den seltensten Fällen gelingen, die Wirkung durch einen Mehrgehalt an Stickstoff in den Blättern nachzuweisen.

5. Beschädigung durch Flußsäure.

In der Nähe von Fabriken, welche Fluorverbindungen verarbeiten bzw. Fluorwasserstoffsäure darstellen, pflegt der letzteren, ebenso wie den genannten Mineralsäuren eine pflanzenschädigende Wirkung zugeschrieben zu werden. Dasselbe ist der Fall bei Superphosphatfabriken, welche fluorhaltige Rohphosphate verarbeiten.

Mir stehen bis jetzt weder über die Schädlichkeit der Fluorwasserstoffsäure für die Pflanzen noch über den event. Nachweis Erfahrungen zu Gebote, jedoch dürfte nach den energischen Wirkungen derselben auf den tierischen Organismus und besonders nach der starken bakterientödtenden[7]) Wirkung (als Desinfektionsmittel) anzunehmen sein, daß sie auch auf die chlorophyllhaltigen Zellen zerstörend einwirkt.

In den Fabriken (Düngerfabriken), welche gasförmige Fluorwasserstoffsäure entwickeln, giebt sie sich außer durch den Geruch auch dadurch zu erkennen, daß die Fensterscheiben in den Fabriken blind (geätzt) sind bzw. neue Fensterscheiben innerhalb 8—14 Tagen blind werden.

D. Untersuchung des Bodens.

Wie oben bemerkt, empfiehlt es sich, den Boden, der an denselben Stellen wie die Pflanzen entnommen wurde, ebenfalls auf die Bestandteile (also Schwefelsäure oder Chlor 2c.), welche in den Blättern und Nadeln bestimmt wurden, zu untersuchen, um zu ermitteln, ob der mit kranken Pflanzen bestandene Boden entsprechend mehr als der mit gesunden Pflanzen bestandene Boden an den fraglichen Bestandteilen enthält.

Die Bestimmung der Schwefelsäure bzw. des Chlors im Boden geschieht bei Anwendung von 50—100 g nach S. 30 bzw. nach S. 42, die der Metalle nach S. 45 u. 46; arsenige Säure wird wie vorhin in 500—1000 g Boden nach S. 184 bestimmt.

Machen sich in dem mit kranken Bäumen bzw. Pflanzen bestandenen Boden gegenüber dem mit gesunden Bäumen und Pflanzen bestandenen Boden dieselben Unterschiede geltend wie bei den Gewächsen und zwar im Obergrunde mehr als im Untergrunde, so kann dieser Befund, wenn sich für den erhöhten Gehalt keine andere Ursache als die Rauchquelle finden läßt, mit zur Bekräftigung der für die Gewächse gefundenen Resultate dienen.

Rührt der erhöhte Gehalt des Bodens an löslichen Sulfaten und Chloriden aus anderen Quellen her, so ist Vorsicht in der Schlußfolgerung zu empfehlen und nur auf eine Rauchbeschädigung zu erkennen, wenn die äußeren Erscheinungen der Vegetation hierüber keinen Zweifel lassen.

In den meisten Fällen wird man aber einen solchen Mehrgehalt, wenigstens an den Säure-Bestandteilen des Rauches im Boden nicht

---

[7]) Wegen dieser Wirkung wird die Fluorwasserstoffsäure, bzw. deren Salze zur Zeit in den Brennereien verwendet, weil sie in einer Menge von etwa 6—10 g pro hl die Milchsäure-Bakterien vernichtet, aber auf die Hefe ohne Einfluß ist.

Digitized by Google

finden, weil diese von den bestandenen Pflanzen aufgefangen und während der Vegetationszeit wirklich aufgenommen werden. Auch für die festen Bestandteile des Rauches bzw. des Flugstaubes wird sich nur bei längerer und stärkerer Einwirkung ein Mehrgehalt im Boden nachweisen lassen, weil sie entweder von der Vegetationsdecke aufgefangen oder durch Regen oder Schneewasser abgespült werden.

II. Untersuchung der Rauchgase und Brennmaterialien.

Nach den Untersuchungen von Jul. v. Schroeder (l. c.) vermag schon ein Gehalt von $^1/_{54000}$ schwefliger Säure in der Luft die Pflanzen innerhalb kurzer Zeit nachdrücklich zu schädigen. Gegen Salzsäure sind die Pflanzen nicht so empfindlich; bei $^1/_{10000}$ schwefliger Säure und Salzsäure rief erstere nach einer täglichen 1stündigen Einwirkung während 11 Tage eine deutliche Beschädigung hervor, während durch Salzsäure nur eine ganz schwache, kaum bemerkbare Ränderung von Rot- und Weißbuchenblättern hervortrat. Bei einer fortgesetzten Behandlung mit $^1/_{3000}$ Salzsäure in der Luft wurden die Blätter von Laubhölzern fleckig oder traten Ränderungen auf, während bei Nadelhölzern erst durch eine Steigerung der Concentration auf $^1/_{1000}$ in derselben Zeit eine Einwirkung wahrgenommen werden konnte.

Aus dem Grunde ist es häufig von Belang, in den Rauchgasen den Gehalt an Säure, besonders an schwefliger Säure festzustellen.

Die Rauchbeschädigungen können ferner nicht allein durch Röstgase aus Rösthütten für Schwefelmetalle oder aus chemischen Fabriken, sondern auch nicht selten durch alleinigen Steinkohlen- oder Braunkohlenrauch verursacht werden, nämlich dann, wenn dieser sich beständig in concentriertem d. h. in wenig mit Luft verdünntem Zustande auf die Vegetation niederschlägt und das Brennmaterial viel Schwefel enthält.

Auf diese Weise gehören die Rauchbeschädigungen durch Kalkbrennereien, Ziegeleien, Töpfereien, Koksbrennereien, größere Fabrik-Anlagen mit niedrigen Schornsteinen, durch Eisenbahn-Lokomotiven beim häufigen Durchfahren eng geschlossener Thäler 2c. nicht gerade zu den Seltenheiten.

In allen solchen Fällen ist es von Belang, auch das Brennmaterial auf Schwefel, besonders auf flüchtigen Schwefel zu untersuchen.

1. Untersuchung der Rauchgase.

Die hier in Betracht kommenden Untersuchungsmethoden richten sich stets nach dem Rohmaterial, welches in der betreffenden Fabrik zur Verarbeitung gelangt. Es muß deshalb dem untersuchenden Chemiker überlassen bleiben, hier die geeignete Methode zu wählen.

In allen Fällen wird man sich eines Aspirators bedienen, mit Hülfe dessen eine bestimmte Menge Schornsteinluft durch eine in einer U-Röhre befindliche Flüssigkeit (je nach dem zu bestimmenden Bestandteil Bromwasser, Silberlösung, Normal-Kalilauge, Normal-Schwefelsäure, Jodkaliumlösung 2c.) durchgesogen wird.

Digitized by Google

Die bei Rauchbeschädigungen am meisten in Betracht kommende schweflige Säure wird, wenn zu vernachlässigende Mengen Stickstoffsäuren vorhanden sind, am zweckmäßigsten nach Reich bestimmt.

Man saugt den Schornsteinrauch mittelst eines Aspirators durch Wasser, welches mit einer bestimmten Anzahl Cubikcentimeter Jodlösung und etwas Stärkelösung versetzt ist. Die Entfärbung der Jodlösung zeigt das Ende der Reaktion an. Aus der in einem Meßcylinder aufgefangenen, dem durchgeführten Gase gleichen Wassermenge und aus der Menge des verbrauchten Jods berechnet man den Gehalt der Schornsteinluft bzw. der Röstgase an Volumprocenten schwefliger Säure.

Die Einrichtung umstehenden Apparates Fig. 193 ist eine sehr einfache. In die etwa $^1/_4$ ihres Inhaltes mit Wasser gefüllte Flasche A werden durch die mittlere Öffnung des 3fach durchbohrten Korkes einige Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normaljodlösung und so viel Stärkekleister eingeführt, daß die Flüssigkeit tief blau erscheint. Als Aspirator dient die Flasche B mit dem Heberrohr h, dessen unterer Kautschukansatz durch einen Quetschhahn zu verschließen ist. Nachdem man sich von dem dichten Verschluß des Apparates überzeugt hat, wird der Stopfen in eine zu bohrende Öffnung des Schornsteins bzw. des Rauchabzugkanals eingesetzt und nun durch vorsichtiges Öffnen der Quetschhähne m und i ein langsamer Luftstrom so lange durchgeleitet, bis die Flüssigkeit in der Flasche A eben gerade entfärbt wird. Alsdann schließt man die beiden Hähne, läßt durch die mittlere Durchbohrung des Stopfens 10 cc $^1/_{10}$ Jodlösung einfließen und saugt abermals so lange Schornsteinluft durch, bis wieder Entfärbung der Jodlösung eingetreten ist. Die Menge der durchgesaugten Luft ist gleich dem ausgeflossenen Wasser, welches in dem untergestellten Meßcylinder gemessen wird.

Die Einwirkung der schwefligen Säure auf das Jod geht nach folgender Gleichung vor sich: $2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4$; also sind 10 cc der $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung (0,127 g J) gleich 0,032 g SO_2.

Da 1000 cc SO_2 bei 760 mm Atmosphärendruck und 0° Temperatur gleich ist $^1/_2\,SO_2 \times$ Krith, also $32 \times 0{,}089578 = 2{,}8665$ g, so sind die gefundenen 0,032 g $SO_2 = 11{,}16$ cc SO_2.

Durch Division dieser Zahl durch die Anzahl der Cubikcentimeter durchgesaugter Luft + der gefundenen cc SO_2 erhält man den Procentgehalt der schwefligen Säure in der Schornsteinluft.

Angenommen, es sollen 10 cc $^1/_{10}$ Jodlösung durch ein Volumen Schornsteinluft gleich dem von 134 cc Wasser entfärbt worden sein, so beträgt mit Einschluß der schwefligen Säure das Volumen Schornsteinluft im Ganzen $134 + 11{,}16 = 145{,}16$ und der Gehalt derselben an schwefliger Säure

$$= \frac{11{,}16 \times 100}{145{,}16} = 7{,}69 \text{ Vol.-Proc.}$$

Bei etwaiger Bestimmung der Salzsäure in Rauchgasen läßt man ein bestimmtes, hinreichendes Volumen der letzteren durch überschüssige Silbernitratlösung streichen, wobei man den erhaltenen Niederschlag, um das von den Rauchgasen reduzierte Silber zu entfernen, filtrirt, dann in Ammoniak löst, mit Salpetersäure aus dieser Lösung wieder ausfällt und als Chlorsilber wägt.

Digitized by Google

Fig. 193. Reich'ſcher Apparat zur Unterſuchung von Röſtgaſen.

Digitized by Google

Oder man aspiriert die Schornsteinluft durch überschüssige reine, d. h. chlorfreie Kalilauge, kocht diese zur Oxydation der organischen Rauchprodukte mit Chamäleon, bis die Lösung farblos ist, filtriert, säuert mit Salpetersäure an und fällt das Chlor wie üblich als Chlorsilber.

Da 1 Teil $AgCl = 0{,}254$ Teilen HCl und 1 l HCl = $(18{,}25 \times 0{,}089578) = 1{,}63479$ g wiegt, so ist 1 Teil $AgCl = 155{,}37$ cc HCl. Die Umrechnung auf Procent-Gehalt der Rauchluft erfolgt wie bei schwefeliger Säure.

2. Bestimmung des Schwefels in den Brennmaterialien.

Die Feststellung des Gesamtschwefels ist für die Beurteilung einer Kohle auf ihre Schädlichkeit nicht maßgebend, da der in Form von Sulfaten gebundene Schwefel mit bestimmt, dieser aber kaum als SO_2 gasförmig entweichen wird.

Letztere, die schwefelige Säure, wird vielmehr fast ausschließlich geliefert durch den vorhandenen Schwefelkies, welcher beim Erhitzen unter Luftzutritt in schweflige Säure und basisch schwefelsaures Eisenoxyd und dieses weiter in Schwefelsäure und Eisenoxyd zersetzt wird.

Aber selbst diesen in Form von SO_2 und SO_3 flüchtigen Schwefel darf man nicht ohne weiteres in seinen vorhandenen Mengen als schädlichen Schwefel bezeichnen, denn hiervon wird eine gewisse Menge durch die alkalischen Erden der Asche gebunden.

Demnach werden Kohlen mit gleichem Schwefelkiesgehalt, aber verschiedenen Mengen kohlensauren Calciums um so weniger schweflige Säure abgeben, je höher der Gehalt an kohlensaurem Calcium ist.

Die Menge des schädlichen Schwefels, d. h. desjenigen, welcher als SO_2 gasförmig entweicht, ergiebt sich einfach aus der Differenz zwischen der Menge des Gesamtschwefels und desjenigen, welcher nach dem vollständigen Veraschen der Kohle in Form von Schwefelsäure in der Asche zurückbleibt.

a) Bestimmung des Gesamtschwefels in den Steinkohlen nach Eschka.

0,5—1 g der feingepulverten Kohle werden mit einem Gemenge von 1 g gebrannter Magnesia und 0,5 g wasserfreier Soda im Platintiegel innig gemengt und bis zur völligen Einäscherung im schief liegenden Tiegel über einer Weingeistlampe geglüht. (Magnesia und Soda müssen natürlich frei von Schwefelsäure sein.)

Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt mit Wasser in ein Becherglas gespült, Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung zugesetzt und mit Salzsäure gekocht. In der zu filtrierenden Flüssigkeit wird die vorhandene Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Durch Multiplikation der gefundenen Menge des $BaSO_4$ mit 0,137 erhält man die Menge des in der angewendeten Substanz enthaltenen Gesamtschwefels.

Digitized by Google

b) Die Bestimmung des indifferenten Schwefels.

Zur Bestimmung des indifferenten, d. h. des in Form von Sulfaten vorhandenen Schwefels, wird eine neue Portion des Brennmaterials verascht, die Asche mit Salzsäure-haltigem Wasser aufgenommen und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Die Differenz zwischen Gesamt-Schwefel und dem in Form von Sulfaten in der Asche gebundenen Schwefel giebt die Menge des flüchtigen, mit den Brenngasen entweichenden Schwefels.

c) Bestimmung des flüchtigen Schwefels.

Zur direkten Bestimmung des flüchtigen „schädlichen" Schwefels eignet sich am besten die Methode von A. Sauer[8]).

0,5—1 g Substanz werden in einem Platinschiffchen zwischen 2 Asbestpfröpfchen in ein Verbrennungsrohr eingeschoben. An der hinteren Seite wird das Rohr mit einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer verbunden, während am vorderen Ende eine U-Röhre mit stark gefärbtem Bromwasser vorgelegt wird (vergl. Fig. 6 S. 43).

Nachdem der Schiffcheninhalt ins Glühen gebracht ist, wird ein ganz schwacher Sauerstoffstrom durch die Röhre geleitet, so daß keine heftige Verpuffung eintritt. Sobald die Verbrennung beendet, also keine Funkenerscheinung mehr wahrzunehmen ist, wird das Rohr in seiner ganzen Länge erhitzt und ein lebhafter Luftstrom durchgesogen, wodurch sämtliche, nicht gebundene Schwefelsäure bzw. schweflige Säure in das vorgelegte Bromwasser getrieben wird.

Nach dem Erkalten wird das Verbindungsrohr mit Wasser ausgespült und das Waschwasser mit dem Inhalt der U-Röhre in einem Becherglase gemischt. Durch Kochen der Flüssigkeit unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure entfernt man das überschüssige Brom, filtriert die mit übergegangenen theerartigen Produkte ab und fällt mit Chlorbarium. Das gewogene Bariumsulfat × 0,137 giebt den flüchtigen Schwefel und dieser, multipliziert mit 2, die aus dem Brennmaterial entwickelungsfähige Menge schwefeliger Säure.

III. Nachweis der Beschädigung durch Staub.

Wenn eine Beschädigung der Vegetation durch sauere Rauchgase und Dämpfe vorliegt, so wirkt vielfach gleichzeitig Flugstaub, enthaltend Metalloxyde, Schwefelmetalle, Kohlenruß 2c. ein.

Über die Schädlichkeit derartigen festen unlöslichen Staubes für die Vegetation liegen bis jetzt keine sicheren Beobachtungen vor.

Durch Befallen der Pflanzen mit Schwefelmetallen (wie Schwefelzink, Schwefelkupfer und Schwefeleisen) kann eine Oxydation und damit eine nachteilige Wirkung hervorgerufen werden, indem die in Sulfate übergeführten Verbindungen in derselben Weise wie die löslichen Metallsulfate der Rauchgase Korrosionen der Pflanzenorgane hervorrufen.

[8]) Zeitschr. für anal. Chem. 1873. S. 32 u. 178.

Digitized by Google

Von den Metalloxyden kann man kaum annehmen, daß sie unter dem Einfluß von Wasser und Kohlensäure oder von Salpetersäure des Regenwassers 2c. in eine lösliche Form übergeführt und so von den Blättern aufgenommen werden.

Auch ist bis jetzt nicht durch direkte Versuche erwiesen, in welcher Art und Weise dieser Staub durch Verstopfen der Poren und Spaltöffnungen der Blätter das Wachstum beeinträchtigt; gewiß aber ist dieser unlösliche Staub, auch Kohlenruß für die Lebensthätigkeit nicht ganz belanglos, was schon daraus geschlossen werden kann, daß das Wachstum von stark bestaubten Bäumen, Sträuchern und Pflanzen in Städten und an Straßen nach dem Abspülen durch nur wenig Regen ein viel lebhafteres ist, als im bestaubten Zustande.

Auch kann derartiger Staub (Metalloxyde, Schwefelmetalle und besonders arsenige Säure) bei landwirtschaftlichen Feldpflanzen und Gartengewächsen, welche den Menschen und Tieren zur Nahrung dienen, sehr nachteilige Folgen haben.

Über den Nachweis solchen Staubes ist schon S. 635 unter b das Nötige gesagt.

Hier muß noch auf die Beschädigung durch Asche von Brennmaterialien, durch Kalk aus Kalkbrennereien und Sodastaub aus Fabriken[9]), welche kalcinierte Soda herstellen, hingewiesen werden. Kalk und Soda, ebenso die Asche der meisten Brennmaterialien können durch ihre stark alkalische Beschaffenheit in der Weise nachteilig wirken, daß sie, durch Thau gelöst, ätzend und humifizierend auf die Blattsubstanz wirken.

Der Sodastaub ruft hierbei ähnliche äußere Erscheinungen (braune Ränder und Flecken auf den Blättern, gelbe Spitzen der Nadeln) hervor, wie die saueren Rauchgase.

In vielen Fällen wird man diese Art Staub in Form eines weißen Anfluges auf den Blättern, Zweigen, Stengeln 2c. finden, und man kann die Natur desselben dadurch nachweisen, daß man den Anflug mit etwas Wasser abspült, auf Reaktion und mit chemischen Reagentien prüft bzw. die wässerige Abspülung quantitativ untersucht. Bei anhaltender Einwirkung von Sodastaub auf Pflanzen haftet das Natron nicht bloß äußerlich an den Pflanzen, sondern dringt auch in die Pflanzensubstanz ein und bewirkt, wie wir in Versuchen hierüber gefunden haben, nicht nur eine Erhöhung des Natron-Gehaltes der Pflanzensubstanz, sondern häufig auch eine entsprechende Erhöhung des Gehaltes an Säuren (Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure), welche also umgekehrt wie bei den Säure-Beschädigungen behufs Ausgleiches der überschüssigen Base aus[10]) dem Innern der Pflanzen nachwandern. Für Kalk sind bis jetzt derartige Beobach-

[9]) Bei Darstellung der calcinierten Soda entwickelt sich ein derartiger Staub, daß kräftigst ventiliert werden muß, damit die Arbeiter es in den Räumen aushalten können. Wird dieser Staub nicht aufgefangen, so kann er durch den Wind oft stundenweit fortgetragen werden.

[10]) In den Ähren der Halmfrüchte fanden wir umgekehrt eine geringere Menge Kieselsäure als bei unbestäubten Pflanzen; dieses beruht offenbar auf einer Lösung und Wegführung der Kieselsäure durch das Natron.

Digitized by Google

tungen nicht gemacht; indes ist nicht unwahrscheinlich, daß er, weil auch in Wasser löslich, sich ähnlich verhält.

Um daher diese Art Beschädigung sicher nachzuweisen, wird man zweckmäßig eine vollständige Analyse der Asche der einzelnen Pflanzenteile (Blätter, Zweige, Stengel und Wurzelknollen) ausführen (vergl. 204).

Bei der Probenahme von kranken und gesunden Pflanzen in gleichem Vegetationsstadium verfährt man genau wie bei den Säure-Beschädigungen S. 634.

Digitized by Google

Untersuchung der Schafwolle.

Um über die Beschaffenheit der Wolle einer Schafrasse ein möglichst klares und praktisches Urteil zu gewinnen, nimmt man die Untersuchung nach folgenden Methoden vor, welche hauptsächlich auf den Angaben von W. Henneberg[1]), E. Schulze und M. Märcker[2]) beruhen:

1. Probenahme am Tier.

Die Proben sind unmittelbar vor der gewöhnlichen Schurzeit, nachdem die Tiere kurz vorher in üblicher Weise gewaschen worden sind, von mehreren Durchschnittstieren und zwar von folgenden Stellen jedes einzelnen Tieres je eine Probe zu nehmen: 1. vom Blatt, 2. von der Seite, 3. von der Mitte des Kreuzabhanges, 4. vom Widerrist, 5. vom Hals dicht am Genick, 6. von der Mitte der Keule, 7. von der Mitte des Bauches. Die Proben von reichlich 1 Zoll Durchmesser werden dicht an der Haut abgeschnitten, ohne Zerrung, damit sie möglichst ihre natürliche Form behalten, sogleich in hinreichend weite und lange, mit Stöpseln verschließbare Glasröhren von bekanntem Gewicht gebracht und gewogen. Die Nummern des Versuchstieres und die Körperstelle, von welcher die Probe herrührt, sind auf einer angeklebten Etikette zu notieren.

Wenn die Wolle auch auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht oder einem geübten Sachverständigen zur praktischen Beurteilung vorgelegt werden soll, so sind von jeder der angegebenen Stellen des Tieres noch zwei weitere Proben zu nehmen, und zwar eine Probe unmittelbar vor der Wäsche, die andere unmittelbar vor der Schur, also die letztere gleichzeitig mit den obigen, für die chemische Untersuchung bestimmten Proben. Diese weiteren Proben werden ebenfalls sofort eingekapselt und gewogen.

2. Herstellung einer Durchschnittsprobe für die Untersuchung.

Man nimmt jede von einer bestimmten Körperstelle herrührende Probe für sich in Untersuchung, entweder von jedem einzelnen Tiere oder auch, indem man von den entsprechenden Proben mehrerer Tiere gleiche Teile abwägt und auf solche Weise für jede weitere Behandlung eine Durchschnittsprobe sich verschafft.

---

[1]) Landw. Vers.-St. VI, 366 u. 498.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 1869. Bd. 108. S. 193.

Digitized by Google

Sollen vielleicht auch Proben von ungewaschener Wolle untersucht werden, so ist zunächst jede einzeln zu wägen, darauf in einer kleineren Portion durch Trocknen bei 100° C. der Wassergehalt zu bestimmen und das Übrige mit kaltem, weichem Wasser unter mäßigem Drücken mit den Händen zu waschen, bis das Wasser klar abfließt, dann zu trocknen und im lufttrocknen Zustande wieder zu wägen. Die weitere Behandlung wird ganz wie bei der gewaschenen Wolle vorgenommen.

Zur chemischen Untersuchung der Wolle nehmen E. Schulze und M. Märcker (l. c.) folgende Bestimmungen vor:

3. Feuchtigkeit.

Die Wolle (etwa 20—30 g) wird in einer geräumigen Kochflasche abgewogen, dann vollständig ausgetrocknet (am zweckmäßigsten, indem man die Kochflasche in ein Gefäß mit siedendem Wasser eintaucht und einen Strom von trockenem Wasserstoffgas durch dieselbe hindurchleitet). Der Gewichtsverlust giebt den Gehalt der Wolle an Feuchtigkeit an.

4. Wollfett (in Äther löslich).

Die getrocknete Wolle wird hierauf mit wasserfreiem Äther übergossen, die Lösung nach halbstündigem Stehen abgespritzt; diese Operation wird wiederholt, bis der Äther nichts mehr aufnimmt. Die ätherische Fettlösung wird durch Schütteln mit Wasser gereinigt, indem man nach dem Durchschütteln (etwa 24 Stunden) stehen läßt, die klare Ätherschicht abhebt, die wässerige Schicht mit Äther nachwäscht, bis letzterer nichts mehr aufnimmt. Das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Fett wird bei 100° C. getrocknet und gewogen. Der beim Verdunsten des Waschwassers bleibende Rückstand wird zu dem in Wasser löslichen Anteil der Wolle hinzuaddiert.

Das Wollfett, das Lanolin des Handels, läßt sich durch Alkohol in einen leicht und einen schwer löslichen Teil zerlegen; ersterer enthält sehr viel freies Cholesterin; neben diesem kommt nach E. Schulze noch Isocholesterin vor.

5. Wollschweiß (in Wasser löslich).

Die mit Äther erschöpfte Wolle wird hierauf mit kaltem destillierten Wasser bis zur Erschöpfung extrahiert. Die wässerigen Extrakte werden durch Abspritzen[3]) von der Wollfaser getrennt, dann vereinigt und gemessen. Zur Bestimmung ihres Gehaltes an festen Teilen wird eine abgemessene Menge derselben, nachdem sie zuvor durch Filtration von den beigemengten Schmutzteilen befreit ist, in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die Schale mit dem Rückstand trocknet man auf heißem Sande im luftverdünnten Raum, bis ihr Gewicht constant ist. Der Rückstand bildet nach völliger Austrocknung eine braune, leicht zerreibliche Masse.

---

[3]) Man giebt die Wolle in eine Spritzflasche, in welcher das bis auf den Boden reichende Glasrohr unten eine kleine trichterförmige Erweiterung hat und mit Leinewand umbunden ist; nach hinreichender Digestion wird jedesmal die wässerige Lösung wie bei einer Spritzflasche abgespritzt und in einem größeren Gefäß gesammelt. Auf diese Weise gelangen keine Wollfasern in den Extrakt.

Digitized by Google

Zur näheren Bestimmung der in Wasser löslichen Bestandteile (des Wollschweißes) verwendet man 100—150 g Wolle und extrahiert dieselben vollständig mit Wasser, wozu etwa 8—10 l erforderlich sind.

Hierzu wird eine gute Mittelprobe der Roh-, d. h. vorher nicht mit Äther extrahierten Wolle verwendet; durch die Seifen des wässerigen Extraktes wird auch etwas Fett aus der Wolle gelöst; um letztere Menge zu bestimmen, kann man den wässerigen Extrakt mit Äther durchschütteln und dessen Abdampfrückstand wägen.

Im übrigen verfährt man bei etwa 8 l wässerigem Extrakt wie folgt:

a) Trockensubstanz: 500 cc werden in der Platinschale eingedampft, der Rückstand bei 110° C. getrocknet und gewogen.

b) Stickstoff: 300 cc werden nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Gyps in Hoffmeister'schen Glasschälchen im Wasserbade eingedampft, der Rückstand samt Schälchen zerrieben und nach Kjeldahl S. 150 verbrannt. Die Schafwolle enthält in Procenten der lufttrocknen Rohwolle 0,4—0,8 % in Wasser löslichen Stickstoff.

c) Ammoniak wird in 200 cc nach der Schlösing'schen Methode bestimmt (vergl. S. 154). In Procenten der Rohwolle sind etwa 0,01 bis 0,11 % Ammoniak vorhanden.

d) Kohlensäure: 3000 cc werden zur Trockne eingedampft und in dem Rückstand die Kohlensäure ermittelt (vergl. S. 16).

Die Kohlensäure ist als an Kali gebunden zu betrachten. In Procenten der Trockensubstanz des Wasserextrakts sind etwa 1,7—6,0 %, in Procenten der lufttrocknen Rohwolle 0,35—1,30 % Kohlensäure vorhanden.

e) Asche: 200 cc werden in einer Silberschale eingedampft, der Rückstand verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgekocht, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit der durch Verbrennen der Kohle erhaltenen Asche vereinigt. Die nähere Untersuchung der Asche erfolgt nach den gewöhnlichen Methoden der Aschenanalyse S. 204.

6. In Alkohol lösliche und schwerlösliche Seifen.

Die mit Äther und Wasser erschöpfte Wolle behandelt man mit Alkohol. Es lösen sich in demselben noch geringe Mengen von Seife.

Um die in Wasser und Alkohol un- oder schwerlöslichen Seifen der Erdalkalien zu entfernen, läßt man der Extraktion mit Alkohol noch eine solche mit verdünnter Salzsäure (im Liter 4 cc concentrierte Salzsäure) folgen. Man wäscht mit Wasser nach, bis alle Säure entfernt ist. Der Extrakt wird eingedampft, der Rückstand auf heißem Sande im luftverdünnten Raum getrocknet, bis sein Gewicht constant ist[4]).

[4]) Bei schmutzreichen Wollen gehen durch die verdünnte Salzsäure nicht unbeträchtliche Mengen Kalk in Lösung. Der größte Teil desselben rührt vermutlich nicht von Kalkseifen, sondern von dem im Schmutze enthaltenen Kalkstaub her.

Digitized by Google

Die genannten Seifen können bei der Behandlung mit Salzsäure zersetzt werden; um die Wolle ganz frei von Fettsäuren zu erhalten, ist es daher notwendig, der Extraktion mit Salzsäure noch eine solche mit Alkohol und Äther folgen zu lassen.

7. Reine Wollfaser und Schmutz.

Die in solcher Weise extrahierte Wollfaser ist frei von allen löslichen Bestandteilen, aber noch verunreinigt durch Schmutz (Sand-, Futter- und Kotteilchen 2c.). Man entfernt denselben am besten durch Schütteln und Zerrupfen der Wolle, zuletzt durch Auslesen mit der Pincette. Ein geringer Verlust an Wollfaser ist dabei kaum zu vermeiden. Es ist zweckmäßig, den ausgeschüttelten und ausgezupften Schmutz auf einem Bogen Papier zu sammeln und auf einem engmaschigen Siebe mit Wasser zu waschen. Die im Schmutze enthaltenen Wollfäserchen ballen sich dabei zusammen und lassen sich zum größten Teile wiedergewinnen, während der Sand 2c. durch die Maschen des Siebes fällt. Die Wollfaser wird im Wasserstoffstrom getrocknet und dann gewogen.

Den Gehalt der Wolle an Schmutz bestimmt man aus dem Verluste.

In der reinen Wollfaser kann ferner bestimmt werden:

a) Asche und Sand; ein Teil der angewendeten Menge von der successiven Behandlung mit Äther, Wasser 2c. (etwa $^1/_3$ oder $^1/_4$) wird eingeäschert, die Asche in Salzsäure gelöst, ausgewaschen, der Rückstand mehrmals mit einer conc. Lösung von Natriumcarbonat ausgekocht, filtriert, wieder ausgewaschen und der Rückstand als Sand gewogen.

Die Asche der Wollfaser und die des wässerigen Extraktes geben die Gesamtasche; der Aschegehalt der Wollfaser beträgt nur 0,08—0,40 Procent. Man zerschneidet ferner zur Kontrolle einen Teil der Wolle und äschert diesen wie üblich direkt ein.

b) Stickstoff. In üblicher Weise nach Kjeldahl S. 150. Wollfaser-Stickstoff + Stickstoff im Wasserextrakt geben Gesamt-Stickstoff; nötigenfalls verwendet man zur Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs eine gute Mittelprobe (2—3 g) der lufttrocknen Rohwolle direkt zur Stickstoff-Bestimmung.

c) Schwefel. Ein Teil der Wollfaser wird im Silbertiegel mit Ätzkali und etwas Salpeter zusammengeschmolzen, die Schmelze in Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure wie sonst durch Chlorbarium gefällt.

e) Kohlenstoff, Wasserstoff 2c. Durch gewöhnliche Elementaranalyse unter Anwendung von chromsaurem Blei mit vorgelegtem Kupferoxyd und metallischem Kupfer.

M. Märcker und E. Schulze finden z. B. für die Elementarzusammensetzung der aschefreien Wolle im Mittel:

49,71 % C, 7,33 % H, 15,79 % N, 3,58 % S und 23,59 % O.

f) Spezifisches Gewicht. Das spez. Gewicht der reinen Wollfaser wird, wenn nötig, in Schwefelkohlenstoff bestimmt und auf Wasser umgerechnet (vergl. S. 666 unter Nr. 2).

Digitized by Google

Als Beiſpiel für die Zuſammenſetzung der Schafwolle können folgende Analyſen von M. Märcker und E. Schulze pro 100 Teile lufttrockne Wolle dienen:

		Von Landſchafen %	Rambouillet-Vollblut-Schafen %
Waſſer		23,48	12,28
Wollfett (gereinigt mit Waſſer)		7,17	14,66
Durch ſucceſſive Behandlung	in Waſſer löslich (Wollſchweiß)	21,13	21,83
	in Alkohol löslich	0,35	0,55
	in verdünnter Salzſäure löslich	1,45	5,64
	in Alkohol und Äther löslich	0,29	0,57
Reine Wollfaſer		43,20	20,83
Schmutz		2,93	23,64

Digitized by Google

Untersuchung von Sämereien.

Auf die Unterscheidungsmerkmale der einzelnen landwirtschaftlichen Sämereien und der Unkrautsamen kann hier nicht eingegangen werden; hierüber vergl. man in erster Linie das Werk von dem Schöpfer der Samenkontrolle, Fr. Nobbe: Handbuch der Samenkunde, ferner L. Wittmack: Gras- und Kleesamen und, wenn auch nicht so instruktiv, Stebler: Samenfälschung und Samenschutz.

Aber selbst eingehende Abbildungen lassen besonders den Anfänger in solchen Untersuchungen für eine Diagnostik der einzelnen Samenarten im Stich. Es empfiehlt sich daher für die Samenkontrollstationen, eine Sammlung echter Sämereien und der verschiedenen Unkrautsamen selbst vorrätig zu halten.

Für die Technik der Untersuchung der Sämereien sind noch die auf Vorschlag von Fr. Nobbe am 20. und 21. Sept. 1875 in Graz von den Samenkontrollstationen beschlossenen Vereinbarungen in Kraft, welche daher hier wörtlich mit der Art der Ausführung mitgeteilt werden mögen.

I. Probenahme und einzusendende Menge.

Vereinbarung:

1. Für eine ordnungsmäßige Untersuchung sind einzufordern:
mindestens 50 g von den kleinen Samenarten: Strauß-, Rispengras u. a. Gräser, Weißklee, Spörgel 2c.
„ 100 „ von Linsen, Buchweizen, Runkeln, Lein, Rothklee, (zur Untersuchung auf Kleeseide) 2c.
„ 250 „ von Cerealien, Leguminosen 2c. 2c.

Für die Bestimmung des Volumengewichts von Getreide 2c. sind $1^1/_2$ Liter einzufordern.

Motive: Maßgebend ist, daß ein Minimum gefordert werde, eine Wiederholung der Untersuchung jedoch mit dem Rest möglich sei. Weitere Spezifikationen, als die obigen, empfehlen sich nicht. Eingesendete kleinere Posten sind nicht unbedingt abzuweisen, der Einsender aber auf die geringere Zuverlässigkeit des Resultats von kleinen Proben aufmerksam zu machen, und eine allmähliche Besserung der heutigen Gewohnheit, zu kleine Samenmuster zu versenden, anzustreben.

Digitized by Google

2. Zur Entnahme der „Mittelprobe" vom Gesamtposten wird empfohlen:

a) für Klee- und ähnliche Samen der Robbe'sche „Kleeprobenstecher"[1]);
b) für Cerealien 2c. der „Kornprobenstecher"[1]);
c) für mit Grannen versehene Gräser muß vorläufig die in Robbe's Handbuch der Samenkunde 1. Aufl. S. 423 angegebene Methode: Entnahme mehrerer Proben aus der mittleren Höhe der ausgebreiteten und gut gemischten Ware, beibehalten werden.

Ausführung:

In letzterem Falle wird der Posten Grassamen auf eine gesäuberte Fläche der Tenne oder des Lagerbodens ausgebreitet, mit der Schaufel tüchtig durch einander gearbeitet, darauf werden aus den mittleren Höheschichten des Haufens an mindestens drei Punkten desselben kleinere Proben entnommen und zusammengegeben.

Fig. 194. Kleeprobenstecher.

a) Der Kleeprobenstecher Fig. 194 besteht aus einem Blechkästchen und einer 6 mm weiten, langgespitzten, mit einem Einschnitt a versehenen Röhre. Die Röhre wird — der Einschnitt nach unten — unmittelbar in den geschlossenen Sack eingeführt, was ohne bleibende Verletzung des grobmaschigen Gewebes thunlich ist, alsdann mit einer halben Axendrehung der Einschnitt nach oben gebracht und durch leises Rütteln des Kästchens, unter gleichzeitiger Horizontalbewegung, eine Menge von 40—50 cc Samen entnommen. Man sammelt so in 3 Höhenschichten des Sackes Muster von zusammen der zur Untersuchung erforderlichen Quantität. Ist die Zahl der Säcke größer, so wird je der 2te, 3te, 5te oder 10te Sack in Untersuchung gezogen.

b) Der Kornprobenstecher Fig. 195 wird geschlossen in den geöffneten Sack eingeführt, durch Drehung des Griffes geöffnet und nach kurzem Rütteln wiederum geschlossen herausgehoben. Die Operation 4—5mal an verschiedenen Punkten des Sackquerschnitts wiederholt giebt die zur Prüfung erforderliche Menge. Man thut wohl, die Proben vor juristisch gültigen Zeugen zu entnehmen, die Proben zu teilen und die eine Hälfte versiegelt einer etwaigen Kontrolle vorzubehalten.

Fig. 195. Kornprobenstecher.

[1]) Der Kleeprobenstecher ist für 60 Pfg., der Kornprobenstecher für 8 Mark das Stück bei dem Klempner Matthes in Tharand zu beziehen.

Digitized by Google

II. Herstellung einer engeren Mittelprobe.

Vereinbarung:

3. Zur Herstellung der „engeren Mittelprobe" aus dem eingesandten Quantum empfiehlt Fr. Nobbe den von ihm angewendeten, mit Glanzpapier ausgeklebten viereckigen Pappkasten (Handbuch I. Aufl. S. 425), in welchen die Probe gebracht und horizontal geschüttelt wird, bis eine gleichmäßige Verteilung nach Maßgabe der spezifischen Gewichte anzunehmen ist; alsdann werden 4 bis 5 Partieen in 4 bis 5 Inseln oder auch in Kreuzform an verschiedenen Stellen isoliert und ihr Inhalt im Gesamtbetrage der zur Untersuchung erforderlichen Menge mittelst Hornspateln aufgenommen[2]).

4. Die Größe der zur Untersuchung zu verwendenden „engeren Mittelprobe" Samen soll betragen:

von	Erbsen, Bohnen, Mais, Lupinen, Eicheln, Buchen 2c. .	50 g
„	Edeltannen	40 „
„	Linsen, Buchweizen, Wicke, Lein, Cerealien, Fichte, Kiefer, Lärche, Weißbuche	30 „
„	Esparsette, Hirse, Rotklee, Luzerne, Raps	25 „
„	Runkeln, Seradella, Ulme, Esche, Ahorn	20 „
„	Weißklee, Schwed. Klee, Spörgel, Dill	15 „
„	Kümmel, Fenchel	15 „
„	Timotheegras, Engl., Französ. und Ital. Raigras .	10—15 „
„	Rapünzchen, Möhre, Wiesenschwingel, Knaulgras, Kammgras	10 „
„	Honiggras, Goldhafer, Drahtschmele, Ruchgras, Fuchsschwanz, Rispengräser	5 „
„	Straußgras	2 „

Auf Cuscuta muß die ganze eingesandte Probe von Lein, Klee 2c. untersucht werden.

Motive: Es ist ebenso wichtig ein Zuviel als ein Zuwenig zu vermeiden, da mit der Größe der Probe zwar die Wahrscheinlichkeit eines zutreffenden Durchschnitts, andererseits jedoch auch die Fehlerquelle wächst, welche durch Verstäuben, Wasserverdunstung und zufällige Verluste während des Auslesens bedingt ist.

III. Bestimmung der Echtheit des Samens.

Die Echtheit der Gattung und Art der meisten Kultursamen ist von der Kontrollstation unschwer zu konstatieren, da deren Vorstand die nötigen Kenntnisse und außerdem eine Mustersammlung besitzen muß. Selbst Lolium italicum und perenne, Festuca pratensis und Lolium perenne, die hauptsächlichsten Poa-Arten (P. pratensis, trivalis, nemoralis, annua) lassen sich allenfalls unterscheiden; doch ist in dem Gutachten Vorsicht zu empfehlen. Manche Samenarten: Trifolium medium und

[2]) Man kann sich zur Herstellung der engeren Mittelprobe auch der Fließprobe bedienen. Man giebt die Gesamtprobe in eine Flasche und läßt aus dieser in streng gleichmäßiger Weise ausfließen, indem man in bestimmten Intervallen mittelst eines kleinen Löffels von dem ausfließenden Samen auffängt.

Digitized by Google

pratense, Medicago sativa und media, Brassica-Arten sind wohl in einzelnen scharf ausgeprägten Körnern, z. T. mit Hülfe des Mikroskopes, zu unterscheiden, nicht aber in Massen. Eine Garantie für die Echtheit von Varietäten von Brassica, Raphanus, Trifolium (z. B. das Cow-Gras, Trifolium pratense, perenne), von Cerealien, Hülsenfrüchten 2c. hat die Kontrollstation abzulehnen und auf die Entscheidung durch die sonst unzulässige Feldprobe zu verweisen, wofür der Käufer in diesen Beziehungen vom Händler Garantie zu fordern hat.

Das Gesetz steht solcher Forderung zur Seite.

Die Untersuchung von „Grasgemischen" ist von der Kontrollstation abzulehnen und dahin zu streben, daß das Angebot solcher Sortiments in den Katalogen der Samenhändler verschwinde.

Motive: Die Kontrollstation hat nur nach objektiven botanischen Merkmalen die Samen zu bestimmen, überhaupt den streng wissenschaftlichen Standpunkt in der Arbeit festzuhalten, damit nicht durch zweifelhafte und irrige Behauptungen das Ansehen der Institute untergraben werde.

Die sogenannten „Grasgemische" sind meistens ohne Prinzip zusammengestellte Gemengsel fragwürdiger und jedenfalls ungeprüfter Samen; ihre Verwendung ist entschieden zu widerraten. Ein (an sich empfehlenswerter) Mischbestand auf Wiesen ist durch Einkauf und Prüfung der einzelnen zu verwendenden Samenarten herzustellen.

Eine sehr häufig an die Samenkontrollstationen herantretende Frage ist die, ob ein Rotklee deutsche, bzw. einheimische oder amerikanische Saat ist?

Weil der amerikanische Rotklee bei uns leicht auswintert oder doch im allgemeinen, besonders aber im zweiten Jahr, geringere Erträge liefert, so ist diese Frage keine müßige.

Wenn der Kleesamen nicht gesiebt ist, so kann man den amerikanischen Rotklee an seinen charakteristischen Unkrautsamen: Setaria (germanica?), Panicum capillare L., eine Plantago-Art, Helminthia echioïdes G., Ambrosia artemisiaefolia L., Arthrolobium coronilla Koch, Digitaria (sanguinale?), Euphorbia mit Euph. exigua verwandt und eine Verbena-Art erkennen. Am häufigsten kommen die 3 ersten Unkrautsamen vor. Von den genannten Unkrautsamen hält man zum Vergleich echte Originalproben vorrätig, welche vom Geh. Hofrat Prof. Dr. Fr. Nobbe in Tharand in bereitwilligster Weise an die Samenkontrollstationen abgegeben werden.

Ist der Rotklee gesiebt, so bleibt meistens nur der Unkrautsamen Setaria zurück und die Beurteilung der Frage wird unsicher, da im deutschen Rotklee eine ähnliche Setaria-Art vorzukommen pflegt. Da das Rotkleesamenkorn selbst keine Unterscheidungsmerkmale bietet, so bleibt in solchen Fällen nichts anders übrig, als die Feldprobe entscheiden zu lassen. Die amerikanische Rotklee-Pflanze ist dicht behaart und hat senkrecht abstehende Haare, die einheimische Rotklee-Pflanze hat dagegen nur spärliche und flach anliegende Haare.

Digitized by Google

IV. Ermittelung der Reinheit.

Fig. 196. Nobbe's Spreuſege.

Vereinbarung:

6. Die Ermittelung der „fremden Beſtandteile" der Samenproben hat ſo zu geſchehen, daß die durch den „Siebſatz" geſchlagene, event. in der „Spreuſege" geteilte Probe auf Glanzpapier mittelſt Lupen Korn für Korn ausgeleſen wird.

Ausführung:

Hierfür können Kinder zugezogen werden, deren Arbeit durch Vor- und Nachwägen der Proben und durch ſtete Aufſicht kontrolliert wird. Als

Digitized by Google

„fremde Bestandteile" sind alle die Dinge zu betrachten, welche nicht der echte Same sind; fremde Samen, selbst von gleichem oder höherem Marktpreis, sind auszuscheiden; ebenso der „Bruch", d. i. Samen, deren Keim zweifellos zerstört ist. Dagegen sind alle echten Samen als solche in Rechnung zu setzen, selbst halbwüchsige, unreife oder sonst anscheinend untaugliche.

Motive: Die Beimengung einer wertvolleren Samenart unter Verkaufswaren pflegt nicht mit dem besten Materiale der Art ausgeführt zu werden, läuft jedenfalls dem Kaufzweck zuwider. Die Qualität der an sich echten Samen wird durch den Keimversuch, event. durch die Volumen- und Gewichtsbestimmung genugsam konstatiert.

Die hier erwähnte „Spreufege" von Fr. Nobbe Fig. 196, welche die Ermittelung der Reinheit der Grassämereien erleichtert, ist wie folgt eingerichtet und zu benutzen:

α ist ein Kelchglas von 23 cm Höhe; β ein Becherglas, mittelst eines feinen Drahtes aufgehängt, zur Aufnahme der gewogenen Samenprobe; γ ein starkes Gummiband, welches den in der Mitte durchbohrten Glasdeckel fest umschließt. Die am Ende zugespitzte Glasröhre δ wird in der Durchbohrung des Deckels durch einen eingelegten Gummiring beweglich festgehalten. Mit dieser Glasröhre steht ein Kautschukballen φ mittelst eines kurzen Glasrohres η und eines langen Gummischlauches ε in Verbindung. Während die linke Hand von außen her die Spitze der Glasröhre in dem Becherglase umherführt, reguliert die rechte durch leichten Druck am Ballon beliebig die Stärke des Luftstroms, welcher die Spreu ꝛc. aufwirbelt und über den Rand des Becherglases hinausführt.

V. Ermittelung der Keimfähigkeit.

Vereinbarung:

7. a) Zur Ermittlung der Keimkraft werden 200 Körner, bei Runkeln 100 Körner gleichzeitig angesetzt, und jeder Versuch im allgemeinen zwei-, bei Gräsern und Runkeln dreimal ausgeführt. Überschreitet die Differenz unter den einzelnen Versuchen 10%, so ist der Versuch zu wiederholen.

b) Vorquellung in reinem Wasser empfiehlt sich, um die Samen allseitig mit Wasser in Berührung zu bringen; ihre durchschnittliche Dauer ist auf 24 Stunden zu bestimmen.

c) Als Keimbett ist der Nobbe'sche oder ein sonstiger Keimapparat, Fließpapier oder Erde (Sand) zu benutzen. Ein Unterschied im Resultat ist nicht zu beobachten, ob man das eine oder andere dieser Medien wählt. Bei Benutzung von Erde oder Sand als Keimbett ist auf deren Reinheit von Samen zu achten; auch sind sie in der Regel nicht mehr als einmal zu benutzen. Ein Keimapparat hat wegen seiner Einfachheit, Übersichtlichkeit und Reinlichkeit den Vorzug vor Erde oder Sand als Keimbett. Zu den Parallelversuchen sollten jedesmal zwei verschiedene Keimungsmedien verwendet werden.

d) Bei den Keimversuchen ist eine Temperatur von etwa 18—19° C. (15° R.) festzuhalten. Für Samen, deren Minimum der Keimungstemperatur etwas höher liegt (Cucurbitaceen), vielleicht auch für Tabak, Paradiesapfel, Mais u. a. Samen ist die Anwendung von 20° bis 25° C. (im Thermostaten) zulässig. Wird ein Keimversuch nach Ablauf der regelmäßigen

Digitized by Google

Expositionsdauer bei höherer Temperatur fortgesetzt, so ist im Referat der Erfolg anzugeben.

Als Regulator der Zimmertemperatur wird von Just-Karlsruhe der Meidinger'sche Füllofen empfohlen.

Motive: Es handelt sich bei der Untersuchung nicht um Feststellung der absoluten Keimkraft der Samen, sondern um deren praktischen Gebrauchswert. Die Temperatur darf daher nicht allzuweit von der im Frühling und Herbst herrschenden Bodentemperatur abweichen.

e) Die Samen von Kleearten, Cerealien, Cruciferen sind 10 Tage lang im Keimbett zu belassen (einschließlich der Dauer der Vorquellung); Melilotus alba, Lotus, Hafer ev. 12 Tage; Runkelrüben, Umbelliferen, Cucurbitaceen, Gräser (außer Phleum, das in 10 Tagen fertig zu keimen pflegt) 14 Tage; Abietineen 21 Tage und länger; beim Abschluß ist die Beschaffenheit der noch nicht gekeimten Samen festzustellen. Unter Umständen müssen die noch frischen Samen als möglicherweise z. T. keimungsfähig besonders aufgeführt werden (Phleum, Cerealien 2c.)

Künstliche (chemische oder mechanische) Förderungsmittel der Keimkraft sind bei der Prüfung von Handelssamen nicht in Anwendung zu bringen.

f) Die Samen der Holzgewächse, welche z. T. erst im zweiten und dritten Jahre aufzugehen pflegen, sind nach einer zwei- bis dreitägigen Vorquellung 4 Wochen lang im Keimbett zu beobachten, alsdann die nicht gekeimten mittelst Längsschnitts zu halbieren und die so gewonnenen 4 Sortimente: 1) sofort keimfähige, 2) später präsumtiv keimfähige, 3) faule, 4) taube Samen im Referat gesondert aufzuführen.

g) Die nach Verlauf von 10 Tagen ungequollen verbliebenen Samen aon Papilionaceen sind zu einem Drittel dem Keimungsprocent hinzuzuddieren, ihr Betrag jedoch im Referat ersichtlich zu machen.

Motive: Die Nichtquellung ist in der Beschaffenheit der Samenhülle begründet. Erfahrungsmäßig keimt von diesen Samen in der Regel nur ein Bruchteil innerhalb der wirtschaftlich nutzbaren Frist. Zwar ist in einzelnen Fällen ein Satz von 56 % bzw. 45 % „nach vielen Monaten" quellend gefunden worden. Allein nicht alle schließlich quellenden Samen keimen auch; manche faulen, nachdem sie gequollen sind. Die Nachzügler werden ferner von dem Vorwuchse benachteiligt, wohl gar erdrückt, und sind um so länger allen die Saat im Boden bedrohenden Gefahren exponiert. Es erscheint daher die Anrechnung von $^1/_3$ derselben schon zu Gunsten des Verkäufers.

Ausführung:

Für die Ermittelung der Keimfähigkeit sind eine ganze Anzahl „Keimapparate" im Gebrauch. Der ursprünglich von Fr. Nobbe empfohlene aus Thon bewährt sich nach hiesigen Erfahrungen nicht besonders, weil es sehr schwer hält, denselben von den während der Keimung der Samen sich bildenden Fäulnis- und Schimmel-Produkten, welche die Keimfähigkeit nachfolgender Samen beeinträchtigen, zu reinigen. Ich unterlasse es daher, diesen Apparat hier zu beschreiben. In der Praxis wird die Keimfähigkeit vielfach zwischen feuchten Flanellappen ermittelt. Eine sehr einfache Vorrichtung ist auch:

Digitized by Google

1. Ein Keimbett aus Fließpapier.

Eine Doppellage weißen Fließpapiers von etwa 23 cm Länge und 15 cm Breite wird in der beistehenden Form (Fig. 197) viereckig gefalzt, in dem mittleren Quadratraum die Samenkörner verteilt, das Papier darüber zusammengeschlagen und befeuchtet. Hierauf wird das Päckchen auf eine angefeuchtete Doppellage Fließpapier in einer großen Glas- oder Porzellanschale (event. Suppenteller) gelegt, mit einer ebensolchen Lage bedeckt und bei Zimmerwärme aufgestellt. Die Regulierung der Feuchtigkeit erfordert eine 3malige tägliche Revision.

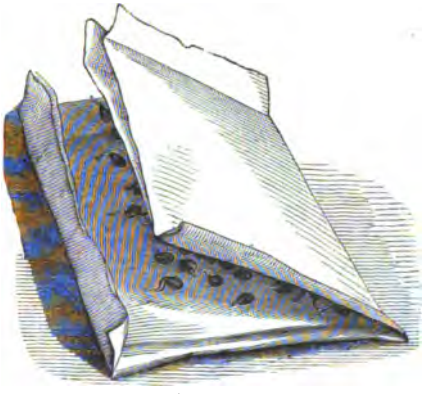


Fig. 197. Keimbett aus Fließpapier.

Fig. 198. Keimapparat.

2. Keimapparat vom Verfasser.

Verf. hat seit Jahren einen dem v. Liebenberg'schen[3]) ähnlichen Keimapparat[4]) konstruiert, welcher sich sehr bewährt hat und auf's wärmste empfohlen werden kann.

Derselbe besteht aus einem einfachen 20 cm breiten, 23 cm langen und 4 cm hohen viereckigen Kasten von Zinkblech (Fig 198), welcher in der Mitte durch einen Zinkblechstreifen, der aber nicht bis auf den Boden reicht, in 2 Abteilungen geteilt ist. In jede Abteilung sind 2 Glasscheiben g von ca. 4 cm Breite eingepaßt und wird der Apparat wie folgt gehandhabt:

1. Man schneidet aus einer 3fachen Lage gewöhnlichen Filtrierpapiers Streifen von $9^1/_2$ cm Breite und 17 cm Länge, legt dieselben der Länge nach so auf die Glasscheiben g, daß nach dem Falzen des Papiers an beiden Seiten gleich lange Streifen herunterhängen und legt die so hergerichteten Glasscheiben wieder in den Apparat.

2. Alsdann füllt man den Blechkasten zu $^2/_3$ mit Wasser; die in das Wasser tauchenden Papierstreifen ziehen das Wasser an und halten auch den auf der Oberseite der Glasscheiben befindlichen Teil des Filtrierpapiers fortwährend feucht.

3. Wenn dieser Teil des Filtrierpapiers hinreichend durchfeuchtet ist, preßt man dasselbe fest an das Glas an, zählt 2mal 200 Korn des zu untersuchenden Samens ab und verteilt die einen 200 Korn gleichmäßig auf die 2 Papierscheiben der einen Hälfte, die anderen 200 Korn auf die 2 Papierscheiben der anderen Hälfte

[3]) Wollny's Forschungen auf dem Gebiete d. Agrik.-Physik 1879. II. Bd. S. 379.

[4]) Derselbe wird von dem Klempner Anton Overberg Münster in W., Marienengasse, zu 2,25 Mk. pro Stück (nebst Gebrauchsanweisung) geliefert.

Digitized by Google

des Apparates. In jedem Apparate können so bei kleineren Sämereien jedesmal 2 Proben von je 200 Korn zur Bestimmung der Keimfähigkeit angesetzt werden, bei größeren Sämereien (Lupinen, Mais ꝛc.) verteilt man die 200 Korn auf die 4 Papierscheiben und nimmt für die Doppelprobe einen zweiten Apparat.

4. Nach Bedecken des Apparates mit dem Zinkdeckel stellt man ihn an einen Ort, der eine annähernd konstante Temperatur von ca. 18° C. besitzt.

3. Keimapparat von Stainer.

In Brauereien ist zur Feststellung der Keimfähigkeit der Gerste auch der Keimapparat von Stainer[5]) (Fig. 199—201 in $^1/_{10}$ der natürlichen Größe) eingeführt.

Derselbe stellt von außen einen 40 cm hohen, hölzernen Kasten dar, an dessen Vorderseite eine festschließende Thür angebracht ist. Im Innern befinden sich auf 5, ca. 6 cm von einander entfernt liegenden Etagen aus durchbrochenem Eisenblech 10 Keimplatten, welche aus einem Gemenge von Chamottemehl, Sägespähnen und feinem Kohlenstaub hergestellt und sehr porös sind. Jede der Keimplatten (Fig. 201 in $^1/_4$ der natürlichen Größe und Fig. 199 und 200) ist 15 cm lang, 6 cm breit und 1 cm dick. Auf der Oberseite besitzen sie in 5 Reihen 100 ovale Vertiefungen (Keimzellen) zur Aufnahme von je einem Korn. Zur Aufnahme der Keimplatten dienen blecherne Schalen (bb), in welche je ein Filzplättchen (cc) von derselben Größe wie die Keimplatte gelegt wird.

Um die Samen, unabhängig von der Lufttemperatur, bei einer beliebig hohen Temperatur keimen lassen zu können, hat Stainer bei seinem Apparate eine kleine Heizvorrichtung angebracht, die es ermöglicht, die Temperatur innerhalb des Apparates nach Wunsch zu regulieren.

Es sind nämlich außer der äußeren Wand innen noch 2 Wandungen aus dünnem Blech vorhanden, die zwischen sich einen Raum d frei lassen, der mit dem Gefäß e (Fig. 199) communiciert. Der Raum d, ebenso das Gefäß e, ersteres bei f (Fig. 200), werden nötigenfalls mit Wasser von beliebig hoher Temperatur gefüllt. Dieses Wasser kann vermittelst des Petroleumlämpchens g warm erhalten und bei k abfließen gelassen werden. Um die Ausstrahlung der Wärme zu vermindern, ist der Raum bei h (Fig. 199) mit Asche ausgefüllt; durch die beiden Luftkanäle i i strömt frische Luft in den Apparat; l ist ein Dunstschlauch, der die Wasserdämpfe abführt. Durch diese Einrichtung wird eine stete Lufterneuerung im Apparate herbeigeführt; m ist ein kleines Tropfschälchen.

Die Temperatur innerhalb des Apparates wird mittelst des Thermometers n (Fig. 200), dessen Quecksilberkugel in das Innere des Apparates reicht, beobachtet.

Für Brauereien genügt ein Apparat, der billiger zu stehen kommt. Will man den Apparat in Benutzung nehmen, so taucht man die Keimplatten in Wasser, welches sie rasch auffaugen, bringt in jede Zelle ein Gerstenkorn und gießt in die Blechschalen etwas Wasser. Jede Gerstenprobe wird 2 Keimplatten beanspruchen, so daß man auf einmal 5 Gerstensorten auf ihre Keimkraft prüfen kann. Will man bei der eben herrschenden Lufttemperatur keimen lassen, so hat man weiter nichts zu thun, als von Zeit zu Zeit nachzusehen, ob die Filterunterlagen gut mit Wasser durchtränkt sind und wenn nötig, Wasser nachzugießen. Die Keimplatten werden öfter durch Auskochen gereinigt.

Stainer verfertigt noch einen kleinen und billigen Apparat[6]), bestehend aus

---

[5]) Thausing, Wiener landw. Ztg. 1877. No. 10. — Allgemeine Zeitschr. für Bierbrauerei u. s. w. 1877.

[6]) Die Stainer'schen Keimapparate sind von J. Stainer (Firma J. Stainer u. Hoffmann, Samenhandlung in Wiener-Neustadt, Niederösterreich) zum

Digitized by Google

einer runden, porösen Keimplatte mit 100 Vertiefungen zur Aufnahme der Gerstenkörner, die auf eine mit feuchtem Sand gefüllte Schale gelegt und mit einem Glassturz überdeckt wird. Der Sand wird während der Keimprobe mäßig feucht gehalten.

4. Keimapparat von Goldewe und Schönjahn in Braunschweig.

Dieser in Fig. 202 abgebildete Apparat findet ebenfalls in Bierbrauereien mit gutem Erfolg Anwendung.

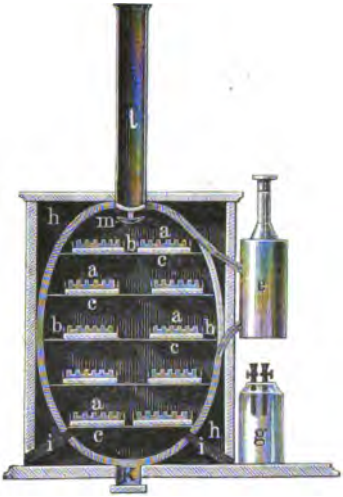


Fig. 199

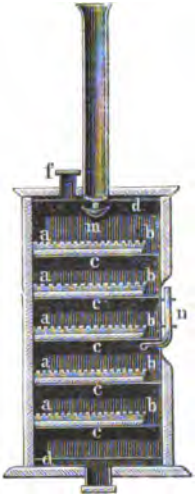


Fig. 200.

Fig 201.
Keimapparat von Stainer.

Fig. 202.
Keimapparat von Goldewe und Schönjahn.

Auf der Einschnürung eines Glasgefäßes a liegt die mit 100 kleinen, nach unten sich verjüngenden Öffnungen versehene Keimplatte b, die nur aus glasiertem Steingut angefertigt ist. Will man den Apparat in Benutzung nehmen, so füllt man das Gefäß a beinahe ganz mit Wasser; dann steckt man in jede Öffnung der Keimplatte ein Gerstenkorn mit dem Keimende nach unten, bedeckt die Körner oben mit einer dünnen Sandschicht, befeuchtet diese mit reinem Wasser und deckt den mit einem Thermometer versehenen Filzdeckel e darauf. Das Keimen verläuft in dem Apparat rasch und gleichmäßig.

Wenn man mit manchen Keimapparaten nicht zufrieden ist, so liegt das meist in der falschen Handhabung derselben. Die zu verwendende Gerste soll man vorher gut waschen, um sie von Staub und Schimmelsporen zu befreien. Man soll die Keimplatten vor jedem Versuche gut reinigen und sie während des Keimversuches

Preise von 40 bzw. 30 Gulden der große und zu 3 Gulden der kleine Apparat zu beziehen.

Digitized by Google

niemals sehr naß halten, weil die Gerstenkörner sonst faulen; man muß ferner den Keimapparat an einen mäßig kühlen Ort mit reiner Luft stellen (Malztenne); sonst schimmelt die Gerste leicht; auch muß man die porösen Keimplatten öfter durch Auskochen reinigen. Die Keimplatten dürfen nicht unbedeckt dem Staube ausgesetzt stehen bleiben, sondern sind bedeckt zu halten[7]).

Den Verlauf der Keimung in einem solchen Keimapparate kontrolliert man anfangs täglich, später alle 2 Tage; man nimmt jedesmal die gekeimten Samen mittelst einer spitzen Pinzette heraus bzw. weg und notiert die Anzahl.

Beim Abschluß d. h. nach Ablauf der oben für die einzelnen Saatwaren vorgeschriebenen Zeit wird die Summe gezogen und zugleich event. nach Schnittprobe notiert, wie viele der nicht gekeimten Samen noch „hart" (bei Kleesamen 2c.) oder „frisch", „grün" (bei Kiefernsamen 2c.) geblieben sind und diese entsprechend den vorstehenden Vereinbarungen S. 658 unter f und g berücksichtigt.

Bei Beurteilung der Keimfähigkeit ist aber auch als wesentlich die „Keimungsenergie" zu berücksichtigen. Bei gleichem Endresultat der absoluten Größe der Keimfähigkeit ist ein Samen um so besser, je schneller er keimt. Wenn z. B. 2 gegebene Kleesamenproben folgende Ergebnisse an Keimpflanzen geliefert haben:

in	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 Tagen	Summe
a)	—	5	15	20	10	14	8	6	7	2	= 90 %
b)	20	60	4	2	—	1	—	—	1	—	= 88 „

so würde die letztere, welche in 3 Tagen bereits 84 von den überhaupt 88 % Keimen geliefert hat, weitaus den Vorzug verdienen vor der ersteren, welche in dem gleichen Zeitraum erst 20 % zur Keimung brachte.

Man rechnet zur Beurteilung der Keimungsenergie und der Keimkraft nach Fr. Nobbe folgende Zeiträume als ausreichend:

		Keimungsenergie Tage	Keimkraft überhaupt Tage
1.	Cerealien, Kleearten, Luzerne, Raps, Kohlarten, Lein, Spörgel, Wicken, Erbsen, Cichorien	3	10
2.	Lupinen, Timotheegras, Gurken	4	14
3.	Hafer, Wiesenschwingel, Raygräser, Hornklee, Serradella, Runkel- und Zuckerrüben . . .	5	14
4.	Fioringras, Drahtschmiele, Esparsette, Möhre	6	21
5.	Nadelhölzer, Fuchsschwanzgras, Goldhafer, Rispen-, Knaul-, Kamm-, Honiggras, Schafschwingel	7	28

Die Ermittelung der Keimfähigkeit der Runkel- und Zuckerrüben erheischt ein abweichendes Verfahren.

Zwar kann man auch hier ein annähernd richtiges Bild der Keimkraft erhalten, wenn man eine in je 3 Einzelproben gewogene Anzahl Knäule, deren Wassergehalt event. bestimmt wird, in ein Keimbett legt, die Keime am

[7]) Aubry empfiehlt einige weitere Keimkästen (Zeitschr. f. d. gesamte Brauwesen 1885. VIII. 77).

Digitized by Google

5. Tage, ohne sie zu entfernen, zählt, dann bis zum 14. Tage völlig auskeimen läßt und die beobachtete Anzahl Keimpflanzen auf das Kilogramm umrechnet.

Angenommen ein Runkelrübensamen enthält 1,89% Verunreinigung; 100 Knäule wiegen im Mittel der 3 Proben 3,8916 g; davon sind im Mittel der 3 Proben (1 Knaul mit 4 Keimen, 8 Knäule mit 3 Keimen, 20 Knäule mit 2 Keimen, 27 Knäule mit 1 Keim) also im ganzen 56 Knäule mit 95 Keimen keimfähig, so ergiebt 1 kg reine Knäule $\frac{56 \times 1000}{3{,}8916}$ = 14 389 keimfähige Knäule mit 24 412 Keimen; oder 1 kg Verkaufsware mit 98,11% reinen Knäulen) $\frac{14\,389 \times 98{,}11}{100}$ = 14 117 keimfähige Knäule mit 23 951 Keimen.

Für genaue Untersuchungen ist indes nach Fr. Nobbe wie folgt zu verfahren:

Von der eingesandten Probe, die erst sorgfältig gemischt wird, werden 1. eine Probe zur Wasserbestimmung (25—30 g), 2. eine Probe zur Bestimmung der fremden Bestandteile genommen. Letztere wird erst abgesiebt, dann längere Zeit zwischen den Händen abgerieben, um die Hüllblätter zu entfernen und dann ausgelesen.

Von der rohen Probe werden 3 mal 100 Knäule so abgezählt, daß sie möglichst einen Durchschnitt der ganzen Probe darstellen, und diese gewogen. Diese Gewichte, sowie die von 3 mal tausend abgezählten Knäulen werden zur Berechnung der Anzahl Knäule im Kilogramm benutzt.

Nach 10—12 stündigem Quellen kommen die Knäule in ein Keimbett von Fließpapier oder auch in einen Keimapparat wie Fig. 198 S. 659. Das Keimbett steht zweckmäßig in einem Keimschranke, der durch Thermoregulator und Gasheizungseinrichtung möglichst auf 20° C. erhalten wird. Dabei muß für eine genügende Feuchtigkeit des Keimbettes Sorge getragen werden. Nach dem 3. Tage genau erfolgt die erste Revision. Die 100 Knäule werden sorgfältigst darauf angesehen, wie viel Keime jeder von ihnen geliefert hat. Die ungekeimten verbleiben im alten Keimbett. Die mit 1 Keim kommen in ein Keimbett für sich, die mit 2 Keimen kommen in ein weiteres, die mit 3, 4 ꝛc. ebenso. Vorher werden aber die Keime sorgfältig ausgestochen, die letzten Reste der Cotyledonen ausgebohrt und die das Loch umgebenden Hüllblätter weggeschnitten.

Der Stand wird im Journal notirt. Am 5. Tage (Keimungsenergie), am 8. 11. und 14. (Abschluß) erfolgt abermals Revision, bei welcher die Knäule nach Maßgabe der von ihnen gelieferten Keime in entsprechend höhere Keimbette zu den schon vorhandenen gelegt werden, also: ein Knaul aus dem Keimbett mit 1 Keim, wenn es 2 neue Keime geliefert hat, kommt in das Keimbett mit 3 Keimen, ein Knaul aus dem mit 2, wenn es 1 neuen Keim lieferte, ebenfalls in das mit 3 ꝛc. Die Anzahl der Keime läßt sich dann leicht finden, wenn man die Anzahl Knäule mit der Zahl ihrer Keime multipliziert und diese Produkte dann addiert. Der Unterschied der Anzahl Keime zwischen 2 Revisionen giebt die Tagessumme (S).

Digitized by Google

Schema am 3. Tage.

Probe No.	Keimbett mit: 0	1	2	3	4	Keimen-Summe S
I	54	20	14	8	4	88
II	—	—	—	—	—	—
III	—	—	—	—	—	—
Mittel . . .	—	—	—	—	—	—

Nach jeder Revision werden die Keime wie oben angegeben, ausgestochen. Am 14. Tage, nach der letzten Revision werden die Knäule 2 oder 3 mal durchgeschnitten und nachgesehen: a) wie viel frische Samen darin enthalten sind, b) wie viel faule, c) wie viel leere Höhlen. Letztere rühren nämlich nicht nur von den ausgebohrten Keimen allein her, sondern z. T. davon, daß die Samen vor der Reife von Vögeln ausgefressen wurden. Auf Grund dieser Schnittprobe wird nun die nach folgendem Schema ausgeführte Zusammenstellung gemacht und das Mittel davon aus den 3 Proben zur weiteren Berechnung verwendet.

Schema des Protokollbuches.

Versuch No. I	A Anzahl Knäule	B mit Keimen	Frische Samen a	Faule Samen b	Leere Höhlen c	Summe (a + b + c)	Davon ursprünglich leer [C — dem Produkt der Anzahl der Knäule mit ihren Keimlingen also C — (A . B)]	Mithin Samen (Differenz aus der Summe (a+b+c) und den ursprünglich leeren Höhlen)	Gekeimt A . B	Gekeimt in % der vorhandenen Samen
		0								
		1								
		2								
		3								
		4								

No. II und III; aus den 3 Bestimmungen wird das Mittel genommen.

Die Resultate werden wie vorhin auf 1 kg der natürlichen lufttrocknen und der wasserfreien Knäule umgerechnet (vergl. Beantwortungsformular S. 668).

Für die Reinheit und Keimfähigkeit der wichtigsten Samenarten können nach Fr. Nobbe folgende erfahrungsmäßige Durchschnittszahlen gelten:

	Fremde Bestandteile %	Von 100 reinen Samen keimen %		Fremde Bestandteile %	Von 100 reinen Samen keimen %
Roggen	0—0,1	95—100	Weißklee	0,5—2,0	80—90
Weizen	0—0,1	95—100	Inkarnatklee	0,5—1,5	80—90
Hafer	0—0,1	90—100	Luzerne	0,5—1,5	85—95
Gerste	0—0,1	90—100	Sandluzerne	0,5—1,5	75—85
Mais	0—0,1	90—100	Gelbklee	0,5—1,5	80—90
Rotklee	0,5—0,5	85—95	Wundklee	1—2	70—80
Schwed. Klee	0,5—2,0	80—90	Esparsette	0	70—80

Digitized by Google

	Fremde Bestandteile %	Von 100 reinen Samen keimen %		Fremde Bestandteile %	Von 100 reinen Samen keimen %
Serradella	0,5—1,5	70—80	Kammgras	5—10	70—80
Saatwicke	0,5—1	90—100	Honiggras	5—10	30—35
Lupine	0	90—100	Wiesen-Fuchsschwanz	5—10	25—35
Erbse	0	95—100	Goldhafer	10—20	30—40
Timotheegras	0,5—2	90—95	Fioringras	10—15	60—70
Engl. Raigras . . .	0,5—2,5	85—95	Runkelrübe	0,5—1	80—90[8])
Ital. Raigras	2—5	80—90	Cichorie	1—2	85—95
Franz. Raigras . . .	5—10	70—80	Raps	0—0,5	95—100
Wiesenschwingel . . .	2—5	50—60	Saatlein	0,5—1	90—100
Schafschwingel . . .	2—5	50—60	Ackerspörgel	0,5—1	95—100
Wiesenrispengras . .	1—5	30—40	Kiefer	0—1	85—95
Knaulgras	2—5	70—80	Fichte	0—1	85—95

VI. Ermittelung des Gebrauchswertes.

Vereinbarung:

8. Als „Gebrauchswert" einer Samenart gilt die aus Reinheit und Keimkraft berechnete Procentzahl. Der Rechnungsansatz wird auf das nach dem Auslesen verbliebene Gewicht der Probe basiert, indem angenommen wird, daß die durch letztere bedingten Verluste (Verstäuben, Wasserverdunstung, zufällige Verluste) dem Durchschnittscharakter der Probe entsprechen.

Ausführung:

Also angenommen, man habe 25 g Rotklee abgewogen und darin 24,565 g reinen Samen und 0,411 g Verunreinigung gefunden, so beträgt die Summe der zurückgewogenen Samenbestandteile 24,565 + 0,411 = 24,976, also die Verunreinigung (x) in Procenten:

24,976 : 0,411 = 100 : x (= 1,64%).

Also Verunreinigung = 1,64%, reiner Samen = 98,36%.

Hat der reine ausgelesene Samen eine Keimfähigkeit von 88,55% ergeben, so ist der Gebrauchswert = $\frac{98{,}36 \times 88{,}55}{100}$ = 87,10%.

H. Rodewald[9]) hat gezeigt, wie man die mittleren und wahrscheinlichen Fehler bei den Bestimmungen der Reinheit, Keimfähigkeit und des daraus sich ergebenden Gebrauchswertes nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung finden kann und in wieweit die theoretisch berechneten Fehler mit der praktischen Ausführung übereinstimmen. Ich kann hier auf diese Arbeit nur verweisen.

VII. Sonstige Bestimmungen.

1. Absolutes Gewicht und Wassergehalt.

Das absolute Gewicht der Samenkörner ist von der größten Wichtigkeit, weil mit der Höhe des Gewichtes außer den Keimen auch die Menge der vorhandenen Reservenährstoffe anwächst.

[8]) Auf die Samen, nicht auf Knäule bezogen.
[9]) Landw. Versuchsst. Bd. 36, S. 105, 115 und Bd. 37, S. 89.

Digitized by Google

Man ermittelt das absolute Gewicht käuflicher Samen durch Wägung von je 2 oder 3 mal 1000 Durchschnittskörnern, woraus sich dann die Anzahl der Samen in einem Kilogramm berechnet.

Da jedoch das natürliche Gewicht der Samen (so bei Getreide, Runkeln, Gräsern 2c.) nicht selten durch Anfeuchten mit Wasser kurz vor dem Verkauf künstlich erhöht zu werden pflegt, so empfiehlt sich im Verdachtsfalle eine gleichzeitige Bestimmung des Wassers und sei bemerkt, daß die Samen für gewöhnlich im natürlichen Zustande 11—15% Wasser enthalten.

2. Spezifisches Gewicht.

Dasselbe wird, wenn überhaupt, mittelst des mit Thermometer versehenen Pyknometers oder auch mit dem Schuhmann'schen Pyknometer S. 120 und unter Anwendung von Solaröl bestimmt.

In letzterem Falle findet man das spez. Gew. direkt durch Division des absoluten Gewichtes mit der Anzahl der verdrängten cc. Bei Anwendung des Pyknometers und von Solaröl multipliziert man das gegen letzteres gefundene spez. Gewicht der Körner mit dem spez. Gew. des Solaröles. Ist z. B. das spez. Gew. von Weizenkörnern in dem Solaröl bei 15° C. = 1,523 gefunden, beträgt das des Öles gegen Wasser bei dieser Temperatar = 0,915, so ist das spez. Gew. der Weizenkörner gegen Wasser von 15° C. = 1,523 × 0,915 = 1,3915.

3. Volumengewicht.

Das Volumengewicht dient vielfach bei Getreide als Wertmesser und ist auch für andere Sämereien nicht belanglos.

Man findet dasselbe annähernd, wenn man in ein Hohlmaßgefäß, je nach dem Vorrath in 100 cc Kölbchen bis zu 1 l Kolben hin, den Samen unter fortwährendem leichten Aufstoßen einfüllt und das Gewicht ermittelt.

Für genaue Bestimmungen indes ist der von der Kaiserl. Normal-Aichungs-Kommission in Berlin konstruierte „automatischer Apparat zur Ermittelung des Volumengewichts von Getreide" zu wählen und ist der „Einliter-Apparat" (Preis 150 *M.*) für praktische Zwecke der empfehlenswerteste. Man führt mit demselben etwa 3 Wägungen aus und nimmt hiervon das Mittel.

VIII. Latitüde.

Nach den in Graz von den Vorstehern deutscher landw. Versuchsstationen getroffenen Vereinbarungen soll eine Latitüde zu Gunsten des Verkäufers bis zu 5% des Gebrauchswertes als den Fehlergrenzen der Versuche gemäß ausreichend erachtet werden, d. h. wenn z. B. von 83,5% garantiertem Gebrauchswert nur 79,32% (also 4,18% weniger) gefunden werden, so muß sich der Käufer, ohne Schadenersatz beanspruchen zu können, zufrieden geben. Fehlt mehr, also etwa 6%, oder wenn statt 83,5% nur 77,5% vorhanden sind, so muß Vergütung eintreten und in diesem Falle nach vielfachen Kontraktsbestimmungen für den ganzen Fehlbetrag.

Ist der vereinbarte Preis = 50 *M.* pro 1 Ctn. gewesen, so kostet nach der Garantie eine Einheit Gebrauchswert $\frac{50}{83,5} = 0,597$ *M.*, also

Digitized by Google

sind vom Preise abzuziehen $0{,}597 \times 6 = 3{,}58$ *M.*; oder wenn die zugestandenen 4,18% Latitüde auch in größeren Differenzfällen gelten, kann $0{,}597\ (6{,}00 - 4{,}18) = 1{,}09$ *M.* vom vereinbarten Preise abgezogen werden.

Was den Gehalt an Seide, Cuscuta, Kleeseide oder Flachsseide anbelangt, so soll ein Gehalt an Cuscuta bis zu 10 Körnern pro 1 kg in einer als „seidefrei" verkauften Ware einen Abzug von 5% des Kaufpreises bedingen, ein Gehalt von 11 — 30 Körnern einen Abzug von 10%. Wenn aber der Gehalt an Cuscuta die Ziffer von 30 Körnern pro 1 kg überschreitet, soll der Käufer berechtigt sein, die Ware zur Disposition zu stellen.

IX. Einrichtung des Untersuchungsheftes und der Beantwortung des Befundes.

Nach Fr. Nobbe soll das Protokollbuch zweckmäßig enthalten:

1. Laufende Nummer des Versuchs.
2. Datum des Eingangs und Namen des Einsenders.
3. Botanischer und angeblicher Name des Samen.
4. Bezugsquelle; Preis pro 50 kg und garantierte Procente des Gebrauchswerts.
5. Gesamtgewicht der eingegangenen Probe.
6. Gewicht des zur Untersuchung verwendeten Quantums.
7. Gewicht der echten und reinen Samen in Gramm.
8. Gewicht von 1000 Körnern, Anzahl in Kilogramm, spezifisches Gewicht; Volumgewicht.
9. Gewicht der fremden Bestandteile; event. Spreu und Bruch, Sand, Unkrautsamen in Gramm.
10. Fremde Bestandteile in Procenten.
11. Kleeseidesamen in absoluter Zahl und auf 1 kg berechnet.
12. Datum der Vorquellung.
13. Datum der Übertragung ins Keimbett.
14. Art des Keimbetts (A = Apparat; F = Fließpapier; S = Sand).
15. Data der Revision und Anzahl der kassierten Keimlinge (ca. 10 Rubra).
16. Summe der schließlich gekeimten Samen.
17. Anzahl der ungequollenen Samen, absolut und procentisch.
18. Gesamtkeimungsprocent, einschließlich $^1/_3$ der ungequollenen Samen.
19. Gebrauchswert nach Reinheit und Keimkraft.
20. Allgemeine Bemerkungen.

In das über eine vollständige Untersuchung zu erstattende Referat ist folgendes aufzunehmen:

(Auf der ersten Seite dürfte a) zur Vermeidung von Mißbrauch die Notiz Platz finden, daß das Referat seitens eines Samenhändlers nicht als Attest verwertet werden dürfe; b) der Tarif; c) die Bedingungen der Untersuchung; d) statistische Notizen über den mittleren Gebrauchswert der gebräuchlichsten Samenarten.)

Dann folgt auf dem 2. Blatt, dem eigentlichen Beantwortungsformular:

1. Die Registrandennummer; 2. die richtige botanische Bezeichnung der Probe; 3. das Gewicht von 1000 Körnern; 4. der Procentgehalt an fremden Bestandteilen; event. 5. der Kleeseidegehalt pro Kilogramm; 6. die Keimungsenergie; 7. die Summe der von 100 Korn gekeimten Samen und Anzahl der Tage; 8. der Gebrauchswert; 9. Allgemeine Bemerkungen.

Digitized by Google

Das Beantwortungsformular für Runkel- und Zuckerrübensamen hat Fr. Nobbe z. B. wie folgt eingerichtet:

		Bemerkungen
1.	No. der Registrande:	
2.	Bezeichnung der Probe:	
3.	Siegel:	
4.	Procentgehalt der Probe an fremden Bestandteilen	Procent
5.	Wassergehalt der Probe	„
6.	Absolutes Gewicht von 1000 lufttrockenen Knäulen	Gramm
	„ „ „ 1000 wasserfreien „	„
7.	1 kg lufttrockener Knäule enthält	Knäule
	1 kg wasserfreier „ „	„
8.	100 Knäule enthalten	Fruchthöhlen
	davon leer	„
	mithin	Samen
9.	1 kg lufttrockener Knäule enthält hiernach . . .	„
	1 kg wasserfreier „ „ „ . . .	„
10.	Je 100 ausgelegte Knäule lieferten	
	in 5 Tagen (Keimungsenergie) . . .	Keimpflanzen
	„ 14 „ (Keimfähigkeit überhaupt) .	„
11.	Spezifikation des Keimungsverlaufes (in 14 Tagen)	
	Knäule × 0 = Keimpflanzen	
	„ × 1 = „	
	„ × 2 = „	
	„ × 3 = „	
	„ × 4 = „	
	„ × 5 = „	
	„ × 6 = „	
	„ × 7 = „	
	„ × 8 = „	
	Knäule Keimpflanzen	
12.	Hiernach liefert 1 kg **reiner**, lufttrockener Knäule .	Keimpflanzen
	„ „ 1 kg „ wasserfreier „ .	„
13.	und 1 kg der **rohen** Probe (unter Berücksichtigung der fremden Bestandteile)	
	lufttrocken	„
	wasserfrei	„
14.	Keimkraft der in den Knäulen vorhandenen Samen (in 14 Tagen)	Procent
15.	Keimungsenergie der in den Knäulen vorhandenen Samen (in 5 Tagen)	„

Von den nicht gekeimten Samen waren beim Abschluß

noch frisch	Proc.
gefault . .	„
taub . . .	„

Auf der Rückseite des Formulars befinden sich die vorstehenden Angaben allgemeiner Natur, über die von den einzelnen Sämereien einzusendenden Mengen, die mittlere Keimungs-Energie und Keimfähigkeit 2c.

Digitized by Google

Nachträge und Ergänzungen.

Während des Druckes dieser Schrift sind seitens der Vorsteher deutscher landwirtschaftlicher Versuchsstationen in der Versammlung in Bremen am 18. und 19. September 1890 noch verschiedene Vereinbarungen bezüglich der Untersuchung von Boden, Dünge- und Futtermitteln getroffen, welche hier nachgetragen werden mögen.

Untersuchung von Boden.

Die für die Untersuchung von Boden beschlossenen Vereinbarungen sind folgende:

1. Die Aufnahme von Boden betreffend.

„Die Aufnahme der Bodenprobe geschieht je nach der Größe der Fläche (eine möglichst gleichmäßige Bodenbeschaffenheit vorausgesetzt) an 3, 5, 9, 12 oder mehr verschiedenen, in gleicher Entfernung von einander gelegenen Stellen. Die Proben werden durch senkrechten, gleichtiefen Abstich bis zur Pflugtiefe genommen, für etwaige Untersuchung des Untergrundes bis zu 60 bzw. 90 cm Tiefe. Die Einzelproben werden entweder getrennt untersucht oder, wenn es sich um Feststellung eines Durchschnittswertes handelt, sorgfältig gemischt, und von jeder Probe ein geeignetes Quantum zur Untersuchung verwendet."

2. Die mechanische Analyse des Bodens.

Bei der Ausführung der mechanischen Analyse des Bodens sollen dieselben Siebe angewendet werden, wie bei der Bestimmung des Feinheitsgrades des Thomasphosphatmehles, nämlich:

1. das Florsieb Nr. 16 von Ehrhardt und Metzger in Darmstadt, seitlich gemessen: 0,09 mm, diagonal gemessen: 0,11 mm;
2. das Messingdrahtsieb Nr. 100 von Amandus Kahl in Hamburg, seitlich gemessen: 0,14—0,17 mm, diagonal gemessen: 0,22—0,24 mm;
3. das Messingdrahtsieb Nr. 50 von Kahl in Hamburg, seitlich gemessen: 0,35—0,39 mm, diagonal gemessen: 0,45—0,5 mm;
4. gebohrte Messingsiebe von 1, 2 und 3 mm weiten Öffnungen.

Digitized by Google

„500 g Boden werden in eine Porzellanschale gebracht, mit ca. 1 l Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren im Wasserbade stehen gelassen. Nach ungefähr 2 Stunden, bzw. wenn der Boden soweit durchweicht ist, daß er mit Hülfe eines Pinsels durch die Siebe gewaschen werden kann, wird die Sieboperation in der Weise vorgenommen, daß man zunächst das unter 3 aufgeführte Sieb Nr. 50 über eine Schale mit Wasser hält, den aufgeweichten Boden einschüttet, das Sieb dann einige Centimeter tief unter Wasser taucht und den Boden mittelst des Pinsels zerrührt. Nach beendeter Operation wird der Siebrückstand mit reinem Wasser abgespült und getrocknet. Das Siebprodukt wird unter Aufrühren und schließlichem Nachspülen mit Wasser in das Sieb Nr. 100 gebracht und wie oben behandelt, worauf das jetzt erhaltene Siebprodukt portionsweise in das unter 1 aufgeführte Florsieb gebracht und vorsichtig durchgewaschen wird. Der Siebrückstand wird bei 100° getrocknet und gewogen oder auch indirekt durch Verlustrechnung bestimmt. Wird eine noch weitere Scheidung der gröberen Korngrößen für nötig erachtet, so kann dies durch trocknes Absieben (des in Sieb Nr. 50 verbleibenden Rückstandes) mittelst gebohrter 1, 2 und 3 mm-Siebe bewirkt werden."

Die Siebprodukte bzw. Siebrückstände erhalten folgende Bezeichnungen:

Durch das 3 mm-Sieb wird der Boden zerlegt in Steine und Feinboden. Der letztere zerfällt in:

Steinkies = Produkt vom 3 mm-Sieb und Rückstand im 2 mm-Sieb.
Grobkies = " " 2 " " " " 1 "
Feinkies = " " 1 " " " " Messingdrahtsieb Nr. 50.
Grobsand = " " Messingdrahtsieb Nr. 50 und Rückstand im Messingdrahtsieb Nr. 100.
Feinsand = " " " Nr. 100 und Rückstand im Florsieb Nr. 16.
Staub = " " Florsieb Nr. 16.

Der Staub kann weiter zerlegt werden in „Staubsand" und „Thon".

Zur Bestimmung des Thones wird der von P. Wagner modifizierte Kühn'sche Schlämmcylinder empfohlen. Der Cylinder hat eine Weite von 8 cm, eine Höhe von 30 cm und ist mit einem bis auf den Boden reichenden, verschiebbaren Ausflußrohr versehen.

Derselbe kann von der Firma Ehrhardt und Metzger in Darmstadt nebst Gebrauchsanweisung bezogen werden.

3. Chemische Analyse.

Zur chemischen Analyse nimmt man den durch trockenes Absieben mittelst des 3 mm-Siebes erhaltenen Feinboden, und zwar in lufttrockener, nicht durch vorheriges Erhitzen veränderter Form. Die gröberen Bodenteilchen und Steinchen sind nach Abspülen mit Wasser ihrer Quantität und mineralogischen Beschaffenheit nach möglichst genau zu bestimmen, ebenso die Gemengteile des Feinbodens mit der Lupe zu untersuchen.

Digitized by Google

Bei gewöhnlicher, möglichst rasch auszuführender Bodenanalyse wird Wassergehalt, Glühverlust, Stickstoff- und Humusgehalt bestimmt und außerdem nur der nach unten angegebener Vorschrift erhaltene Extrakt auf seine Bestandteile untersucht.

Sämtliche Analysenresultate sind auf den bei 100° C. getrockneten Boden zu berechnen.

Zur Bestimmung des Glühverlustes wird der Boden bei 140° C. getrocknet, geglüht, mit kohlensaurem Ammon befeuchtet und wieder schwach geglüht.

Bei Moorboden und stark humosem Boden ist dieses Verfahren nicht zulässig, weil diese schon bei 120° C. eine starke Zersetzung erleiden.

Der Humusgehalt ist nach der von Dr. Loges beschriebenen Methode zu ermitteln (vergl. S. 15).

Zur Bereitung des sauren Bodenextraktes wird vorgeschlagen:

a) auf 1 Gewichtsteil Boden 2 Volumteile 25procentiger Salzsäure (unter Berücksichtigung der Carbonate des Bodens, siehe S. 19.) unter öfterem Umschütteln 48 Stunden bei Zimmertemperatur, oder

b) auf 1 Gewichtsteil Boden 2 Volumteile 10procentiger Salzsäure (unter Berücksichtigung der Carbonate des Bodens, siehe S. 19) unter häufigem Umschütteln 3 Stunden lang auf dem Wasserbade einwirken zu lassen.

4. Die bei der quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Extraktes anzuwendenden Methoden sind im allgemeinen bekannt oder können wenigstens vorläufig dem Ermessen eines Jeden überlassen bleiben vergl. S. 25—32. Dagegen ist es wünschenswert, daß auch bei gewöhnlichen, rasch auszuführenden Bodenanalysen die physikalische Beschaffenheit einige Berücksichtigung findet, und zwar ebenso wie die mechanische Beschaffenheit des Bodens unter Anwendung möglichst einfacher Methoden ermittelt wird, insbesondere die Wasserkapacität und Kapillarität des Bodens.

5. Selbstverständlich müssen bei Einsendung der Bodenproben stets auch möglichst genaue Notizen gegeben oder verlangt werden: über die Tiefe der Bearbeitung und Beschaffenheit des Untergrundes, sowie insbesondere über Art und Menge der Düngung, über Fruchtfolge und die in den voraufgegangenen Jahren wirklich erzielten Erträge.

Die Untersuchung künstlicher Düngemittel.

Die für die Untersuchung der künstlichen Düngemittel in Bremen getroffenen Vereinbarungen sind schon größtenteils unter diesem Kapitel S. 146 bis 195 enthalten; dennoch möge hier der genaue Wortlaut der Vereinbarungen aufgeführt werden.

A. Die Vorbereitung der Proben im Laboratorium und allgemeine Bestimmungen (vergl. S. 167).

1. Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen

Digitized by Google

ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung zu beschränken.

3. Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen. Die eine Hälfte der Probe wird zur Analyse vorbereitet, die andere bis zur Höhe von einem Kilo in unvorbereitetem Zustande in dicht schließenden Gläsern in einem kühlen Raume ein Vierteljahr, vom Tage der Absendung des Untersuchungsergebnisses gerechnet, aufbewahrt, soweit nicht durch besondere Verträge mit den Lieferanten der betreffenden Düngemittel oder sonstige Bestimmungen etwas Anderes festgesetzt ist.

4. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweis der Identität der Wassergehalt bei 105—110° C. bestimmt werden. Bei Proben, welche während des Trocknens Ammoniak in irgend welcher Form verlieren können, ist dieses außerdem zu bestimmen.

5. Es ist dahin zu wirken, daß, soweit es sich um die Feststellung des Gehalts bei der Kontrolle handelt, den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dicht schließende Glasgefäße verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 250—500 g übersendet werden.

6. Das Gewicht der eingesendeten Proben ist in den Untersuchungsatteſten anzugeben.

7. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muß sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

B. Die Untersuchung phosphorsäurehaltiger Düngemittel.

1. Die Extraktion der Superphosphate soll in der Weise geschehen, daß 20 g Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit 800 cc Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesamte Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt und filtriert.

Die Einführung dieses Verfahrens erfolgt vom 1. Januar 1891 ab.

Anm: Zur Ausführung des Schüttelns werden Schüttelmaschinen empfohlen, welche durch Handbetrieb oder irgend einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Tourenzahl wurden 150 Touren per Minute empfohlen.

2. Die Lösungen von Doppelsuperphosphaten müssen vor der Fällung der Phosphorsäure mit Salpetersäure gekocht werden, um die etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in dreibasische Phosphorsäure umzuwandeln. Auf 25 cc Lösung des Superphosphats sind 10 cc rauchende Salpetersäure zu verwenden.

3. Bei Schiedsanalysen ist die Molybdänmethode anzuwenden. Über die Anwendung der Citratmethode zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure der Superphosphate wird beschlossen: „das von der Kommission gesammelte Material zunächst den einzelnen Verbandsmitgliedern zur Prüfung zu unterbreiten. Die nächste Generalversammlung wird alsdann über die evt. Einführung der Methode zu befinden haben."

Digitized by Google

4. Zur Bestimmung des Eisen- und Thonerdegehalts in Rohphosphaten wird vorläufig das Glaser'sche Verfahren als maßgebend erklärt (vergl. S. 183).

5 g Phosphat werden in bekannter Weise in 25 cc Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. und in etwa 12,5 cc Salzsäure von 1,12 spez. Gew. gelöst und auf 500 cc gebracht. 100 cc Filtrat gleich 1 g Substanz werden in $^1/_4$ Literkolben gebracht; dazu kommen 25 cc Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew.

Man läßt den Kolben etwa 5 Minuten stehen und schüttelt ihn einige Male, setzt etwa 100 cc Alkohol (95 %) zu und kühlt den Kolben ab, füllt dann mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Hierbei findet Kontraktion statt. Nun lüftet man den Stöpsel, füllt abermals mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt von neuem. Nach halbstündigem Stehen wird filtriert. 100 cc Filtrat gleich 0,4 g Substanz werden in einer Platinschale eingedampft, bis der Alkohol verjagt ist. Die alkoholfreie Lösung wird in einem Becherglase mit etwa 50 cc Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Alsdann setzt man zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, aber, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, nicht während des Kochens.

Das überschüssige Ammoniak wird weggekocht. Man läßt erkalten, filtriert ab, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt phosphorsaures Eisenoxyd + phosphorsaure Thonerde. Nach dieser Methode kann man die Bestimmung in $1^1/_2$ bis 2 Stunden bequem ausführen.

Die Einführung dieser Bestimmung soll unverzüglich erfolgen.

5. Die Ausführung der Feinmehlbestimmung in Thomasphosphatmehlen erfolgt, wie S. 180 angegeben ist.

6. Für die Feuchtigkeitsbestimmung der Superphosphate werden 10 g der Probe 3 Stunden lang auf 100° C. erhitzt; der Gewichtsverlust gilt als Feuchtigkeit.

7. Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Knochenmehl, Fischguano, Fleischdünger, Rohphosphaten und der Gesamtphosphorsäure in Superphosphaten werden 5 g in 50 cc Königswasser (bestehend aus 3 Teilen Salzsäure von 1,12 spez. Gewicht und 1 Teil Salpetersäure von 1,25 spez. Gewicht) gelöst, oder mit 20 cc Salpetersäure von 1,42 spez. Gewicht und 50 cc Schwefelsäure von 1,84 spez. Gewicht $^1/_2$ Stunde gekocht (vergl. S. 169 unter Nr. 2).

— Wenn, wie ursprünglich von M. Märcker angegeben worden ist, rauchende Salpetersäure oder eine solche von höherem als 1,42 spez. Gew. angewendet wird, so entsteht beim Verdünnen mit Wasser, selbst unter Abkühlen, eine solche heftige Reaktion, daß die Flüssigkeit mit größter Vehemenz aus den Gefäßen geschleudert wird.

Digitized by Google

C. Die Untersuchung stickstoffhaltiger Düngemittel.

1. Der Stickstoff in Form von Blut, Fleischmehl und ähnlichen organischen Stoffen kann nach Kjeldahl'schem Verfahren oder mit Natronkalk bestimmt werden.

2. Der Salpeterstickstoff in Gemischen darf nach Schlösing, Grandeau oder Lunge, der Gesamtstickstoff nach Kjeldahl-Jodlbauer oder einer ähnlichen Methode bestimmt werden.

Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß im Peruguano, sowohl aufgeschlossenem, wie rohem, wegen des darin vorkommenden Salpetergehaltes der Stickstoff nach Kjeldahl-Jodlbauer oder einer ähnlichen Methode zu bestimmen ist.

3. Für die Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter ist eine direkte Methode anzustreben.

4. Der Gesamtstickstoff in den Ammoniaksalzen des Handels ist durch Destillation mit Natronlauge zu bestimmen.

Ergänzungen.

Im Anschluß hieran mögen noch folgende Ergänzungen zu der Anleitung von Untersuchung der künstlichen Düngemittel hier Platz finden:

1. Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdän-Methode.

S. 162 ist gesagt: „25 cc bzw. 50 cc kieselsäurefreie Phosphatlösung, 0,1—0,2 g P_2O_5 (entsprechend 0,16—0,32 g $Mg_2P_2O_7$) enthaltend, werden in ein Becherglas gebracht und falls die Lösung nicht schon salpetersauer ist, erst ammoniakalisch, dann salpetersauer gemacht 2c." Hierbei muß ausdrücklich hervorgehoben werden, daß man keine salzsäurehaltige Lösung erst in dieser Weise behandeln und dann später bei 80—90° C. oder im siedenden Wasserbade mit Molybdänlösung fällen darf. Denn bei dieser Temperatur setzt sich das Chlorammonium mit der Salpetersäure zu salpetersaurem Ammon und Salzsäure um, es entsteht wieder Salzsäure bzw. Königswasser, welche lösend auf den Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon wirken bzw. die Bildung des Niederschlages beeinträchtigen.

Hat man eine salzsaure Lösung von Phosphaten und will diese mit Molybdänlösung fällen, so muß man dieselbe mehrmals (2—3 mal) auf dem Wasserbade mit Salpetersäure zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit Salpetersäure aufnehmen evt. filtrieren und erst diese Lösung mit Molybdänlösung fällen.

Bei Bestimmung der Phosphorsäure im Boden S. 27 habe ich allerdings, einem früheren Vorschlage folgend, angegeben, die salzsaure Bodenlösung ammoniakalisch und wieder salpetersauer zu machen, und dann bei 40—60° C. mit Molybdänlösung zu fällen; es hält nämlich schwer, die salzsaure Bodenlösung (vorwiegend Eisenchlorid) durch Eindampfen mit Salpeter-

Digitized by Google

säure zu zersetzen; auch ist bei niedrigen Temperaturen (40—60° C.) die Umsetzung des Chlorammoniums mit Salpetersäure keine so große als bei höheren Temperaturen, und scheinen nach hiesigen Erfahrungen geringe Mengen Salzsäure im Vergleich zur Salpetersäure (z. B. 2—3 cc Salzsäure auf 20—25 cc Salpetersäure wie beim Aufschließen des rohen Peru-Guano S. 174 Nr. 4) die Ausfällung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung nicht zu beeinträchtigen.

Wo es aber eben angeht, soll man sich für die Ausfällung von Phosphorsäure mit Molybdänlösung eine reine, von Chloriden freie salpetersaure Lösung herstellen; Schwefelsäure beeinträchtigt die Fällung nicht.

2. Bestimmung der Salpetersäure nach der Reduktionsmethode.

Ergänzend zu dem S. 159 angegebenen Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure durch Reduktion zu Ammoniak sei noch nachgetragen, daß a) Th. F. Schmitt[1]) neuerdings für diese Methode folgende Modifikation vorschlägt:

In einen Erlenmeyer-Kolben von 750 cc Inhalt (oder auch in einen für die N-Bestimmungen nach Kjeldahl S. 150 benutzten Glaskolben von 600 cc Inhalt) giebt man 40 cc Eisessig und setzt 15 g eines Gemisches von Zink- und Eisenstaub zu gleichen Teilen zu; zu diesem Gemisch läßt man unter Umschütteln 50 cc einer Salpeterlösung (= 0,5 g Salpeter entsprechend, also 10 g Salpeter zu 1 l gelöst und hiervon 50 cc) zufließen und schüttelt kräftig durch. Die sofort beginnende Wasserstoffentwicklung hält 15 Minuten an; nach dieser Zeit wird nochmals mit 15 g des Metallgemisches versetzt, umgeschüttelt und falls ein breiiges Erstarren der ganzen Masse eintreten sollte, die Wasserstoffentwicklung durch Zusatz von 30 cc Wasser wieder befördert.

Nach 30—40 Minuten ist die Reduktion vollendet. Man übersättigt alsdann mit Ätznatron, so daß nicht nur alle Essigsäure abgestumpft, sondern auch das ausgefällte Zinkoxydhydrat als Zinkoxydnatron gelöst ist und destilliert unter Vorlegen von titrierter Schwefelsäure nach S. 152. An zuzusetzendem Ätznatron sind durchweg erforderlich 200 cc Natronlauge von 1,25 spez. Gew., oder entsprechend weniger bei höherem spez. Gew. der Natronlauge.

Durch den Zusatz von Natronlauge entsteht eine dickbreiige Masse, welche beim Erwärmen flüssig wird und die Destillation nicht behindert. Sowie aber die Flüssigkeit dem Sieden nahe ist, entsteht eine starke Gasentwicklung und Schaumbildung. Man muß alsdann die Flamme kleinstellen und dieselbe erst wieder vergrößern, wenn die heftige Gasentwicklung vorüber ist.

Nach einigen hier mit reinem Salpeter ausgeführten Kontrollbestimmungen liefert diese Methode genaue Resultate, nur ist die Verwendung so großer Mengen Essigsäure und Natronlauge wie auch der Umstand unangenehm, daß bei der Destillation mit Natronlauge die Flüssigkeit, wenn sie zu sieden beginnt, stark schäumt und leicht übersteigt.

[1]) Chem. Ztg. 1890. S. 1410.

Digitized by Google

b) K. Ulsch[2]) giebt ein auf demselben Prinzip beruhendes, noch einfacheres als vorstehendes Verfahren an, nämlich die Salpetersäure in erwärmter schwefelsäurehaltiger Lösung mittelst reduzierten Eisens (Ferrum hydrogenio reductum) in Ammoniak überzuführen.

In einen $^1/_2$ l Rundkolben mit flachem Boden, wie er für die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl benutzt wird, bringt man 25 cc einer wässerigen Nitratlösung, welche höchstens 0,5 g Kaliumnitrat oder die äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes enthält — also 10 g Kalisalpeter oder etwa 8,0 g Natronsalpeter auf 500 cc und hiervon 25 cc —, setzt alsdann 10 cc verdünnter Schwefelsäure von 1,35 spez. Gew. (erhalten durch Mischen von ungefähr 2 Vol. Wasser mit 1 Vol. conc. Schwefelsäure) und ferner 5 g des käuflichen Ferrum hydrogenio reductum zu. Um Verluste zu vermeiden, hängt man in den Hals des Kolbens ein spitz ausgezogenes birnförmiges, oben offenes Glasgefäß von 25 cc Inhalt — ähnlich wie die birnförmigen Glaskugeln, welche zum Bedecken der Glaskolben für die Kjeldahl-Bestimmungen dienen — und füllt dasselbe mit kaltem Wasser, so daß es gleichsam als Rückflußkühler dient.

Durch vorsichtiges Erwärmen mit sehr kleiner Flamme unterhält man eine lebhafte, doch nicht zu stürmische Gasentwicklung und steigert die Hitze in dem Maße, als die Reaktion schwächer wird, so daß nach etwa 4 Minuten, von Beginn des Erwärmens an gerechnet, die Flüssigkeit unter noch andauernder Gasentwicklung zu sieden beginnt, was an dem Abtropfen des kondensierten Wassers an der Spitze der Birne leicht zu erkennen ist. Nachdem man etwa eine halbe Minute im schwachen Sieden erhalten hat, ist die Reduktion vollständig beendet.

Man verdünnt alsdann mit 50 cc Wasser, übersättigt mit 20 cc Natronlauge von 1,25 spez. Gew. und destilliert das Ammoniak wie nach S. 152 in titrierte Schwefelsäure ab. Ein Zusatz von Zink vor der Destillation ist nicht erforderlich; ebenso sind nach Ulsch die bekannten Vorrichtungen zum Zurückhalten der zerstäubten alkalischen Flüssigkeiten unnötig. Da das gesamte Flüssigkeitsvolumen sehr gering ist, so wird alles Ammoniak durch etwa 5—7 Minuten dauerndes lebhaftes Kochen ausgetrieben.

Wir haben auch nach dieser Methode einige Kontrollbestimmungen mit reinem Kali- und Natronsalpeter ausgeführt, und können die Angaben von Ulsch bestätigen; unter genauer Einhaltung der vorstehenden Versuchsbedingungen und bei Verwendung eines guten reduzierten Eisenstaubes liefert die Methode richtige und zuverlässige Resultate. Dieselbe verdient wegen ihrer Einfachheit und des geringen Verbrauchs an Material vor allen anderen Reduktionsmethoden den Vorzug.

3. Nachweis von Verfälschungen des Thomasphosphatmehles.

Das Thomasphosphatmehl ist in letzterer Zeit mehrfach, vorwiegend in England, mit Redonda-Phosphatmehl und Präcipitaten von Eisen- und Thonerde-Phosphaten verfälscht worden; auch macht man den Versuch, statt des Thomasmehles andere Mineralphosphate, so das Atlas-Phosphat in den Handel zu bringen. Die Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung erhellt z. B. aus folgenden Zahlen:

[2]) Chem. Centr.-Bl. 1890 II. Bd. S. 926.

Digitized by Google

	Thomas-phosphatmehl	Redonda-phosphat	Atlas-phosphat
	%	%	%
Phosphorsäure	17,98	41,22	11,52
Davon in verdünnter Essigsäure (1 : 2 Vol. Wasser) löslich	8,25	Spur	1,33
Eisenoxyd und Thonerde	17,10	28,72	12,80
Kalk	47,58	0,26	17,74
Davon löslich in verdünnter Essigsäure	37,31	Spur	2,62
Wasser	0,15	23,94	8,99
Spezifisches Gewicht	3,317	2,481	2,551

Das Redondaphosphat besteht vorwiegend aus phosphorsaurer Thonerde, das Atlas-Phosphat aus phosphorsaurem Eisenoxyd und ist deren Phosphorsäure entweder gar nicht oder nur spurenweise in verdünnter Essigsäure löslich, während bei Thomasphosphatmehl die Hälfte der Phosphorsäure gelöst wird; ähnlich verhält sich der Kalk. Es ist aber nicht möglich, aus dem Gehalt eines Thomasphosphatmehles an Eisen- und Thonerde-Phosphat eine Verfälschung mit dieser Art Phosphate nachzuweisen, da dasselbe ebenfalls mehr oder weniger Thonerde und viel Eisenverbindungen enthält. Aus dem Grunde ist das Behandeln und Ausziehen der fraglichen Phosphatmehle mit Natronlauge, um Thonerde nachzuweisen, trügerisch, da letztere auch durchweg in Thomasphosphatmehl auftritt.

Am sichersten zum Nachweis dieser Art Phosphate und auch der Präcipitate kann dienen:

a) der Wassergehalt; Thomasphosphatmehl enthält nur Spuren, die zur Verfälschung dienenden Phosphate dagegen nicht unbedeutende Mengen Wasser, welches größtenteils schon bei 105°—110° verflüchtigt wird. Zeigt daher ein fragliches Phosphatmehl durch Trocknen bei 105 bis 110° mehrere Procente Gewichtsverlust, so ist es verdächtig und einer weiteren Prüfung nach folgendem Verfahren zu unterwerfen.

b) Das spez. Gewicht; dasselbe ist bei Redonda- und Atlas-Phosphat, ebenso bei den Präcipitaten erheblich geringer als bei dem Thomasphosphatmehl, dessen spez. Gewicht zwischen 3,00—3,33 zu liegen pflegt.

Bringt man daher in ähnlicher Weise wie bei der Bestimmung des Hornmehles im Knochenmehl nach S. 170 die fraglichen Phosphatmehle in eine Flüssigkeit von 2,6 bis 2,7 spez. Gewicht, so findet eine Scheidung statt, das Thomasphosphatmehl setzt sich zu Boden, während die leichteren Mineralphosphate und Präcipitate sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln; letztere können dann abfiltriert und näher untersucht werden. Wendet man eine bestimmte Menge des fraglichen Thomasphosphatmehles an, sammelt den obenauf schwimmenden Teil auf einem Filter und wägt denselben nach dem Trocknen und schwachen Glühen, so läßt sich auch annähernd die Menge der Beimengung bestimmen.

Die geeignetste Scheidungsflüssigkeit für den Zweck ist nach M. Märcker das Bromoform, welches bei 14,5° C. ein spez. Gewicht 2,775 besitzt. Man kann auch, wenngleich weniger zweckmäßig, eine Lösung von bor-wolframsaures Cadmium (Cadmium boro-wolframic.), welche sich mit einem spez. Gewicht bis zu 3,28 herstellen läßt, verwenden.

Digitized by Google

Die Bestimmung des spez. Gewichtes selbst läßt sich wie bei Cement am einfachsten und schnellsten mit dem Schumann'schen Pyknometer nach S. 120 ausführen; jedoch gehören schon 20 % und mehr Zusatz von Redonda-Phosphat zu einem Thomasphosphatmehl dazu, um sich durch eine Erniedrigung des spez. Gewichtes unter 3,0 (die durchweg unterste Grenze für reines Thomasphosphatmehl) erkennen zu geben. Geringere Zusatzmengen lassen sich daher durch die Bestimmung des spez. Gewichtes selbst nicht mehr erkennen.

Untersuchung der Futterstoffe.

I. Probenahme.

Die Probenahme soll bei mehlartigen Stoffen mittelst eines Probestechers, bei kleieartigen Stoffen mittelst eines trockenen Gefäßes (Tasse oder dergl.) erfolgen; die Proben sind aus 15 % der Säcke, mindestens aus 5 Säcken, und wenn weniger als 5 Säcke vorhanden sind, aus jedem Sack und zwar von verschiedenen Stellen, jedoch nicht vom äußersten Rand, zu entnehmen.

Bei Ölkuchen werden die ganzen Kuchen (etwa 6—10 Stück) in nußgroße Stücke zerklopft und hiervon thunlichst die Stücke aus der Mitte der Kuchen genommen.

Die für die Untersuchung einzusendende Menge beträgt zweckmäßig 500 g = $^1/_2$ kg.

II. Bestimmung des Fettes und der Ranzigkeit des Fettes (vergl. S. 222).

Als Extraktionsmittel für Fett ist ausschließlich von Alkohol und Wasser befreiter Äther anzuwenden. Die Extraktion soll eine vollständige sein. Der gewogene Ätherextrakt soll in wasserfreiem Äther ohne Rückstand löslich sein.

Zur Bestimmung der Ranzigkeit wird der bei 100° C. (zwei Stunden) getrocknete Ätherextrakt mit 25 cc Äther übergossen und nach dem Lösen des Fettrückstandes mit 25 cc Alkohol, hierauf mit ein paar Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung versetzt und mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge bis zur bleibenden Rosafärbung titriert.

Von den hierzu verbrauchten cc Lauge werden die zur bleibenden Rosafärbung von 25 cc Äther und 25 cc Alkohol in gleich dicker Schicht erforderlichen cc Lauge abgezogen, und die so erhaltene Menge $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge auf Fettsäure, und zwar auf Ölsäure $\frac{C_{18}H_{34}O_2}{282}$ berechnet. 1 cc $^1/_{10}$ Lauge entspricht 0,0282 g Ölsäure.

Ausgedrückt wird der gefundene Säuregehalt in Procenten und zwar:

1. auf 100 Teile des betreffenden Futtermittels und
2. auf 100 Teile Gesamtfett bezogen.

Digitized by Google

z. B.

Futtermittel	Fettgehalt %	In 100 Teilen des Futtermittels sind enthalten Fettsäuren %	In 100 Teilen Gesamt-Fett sind enthalten Fettsäuren %	Bemerkungen
		ausgedr. als Ölsäure:		Vor der Extraktion:
Rapskuchen . . .	7,96	0,98	12,31	Ungetrocknet
" . . .	8,12	0,69	8,49	"
" . . .	7,91	1,07	13,43	"
Reismehl	8,99	7,29	81,09	"
"	10,46	6,46	61,76	"
"	10,41	7,05	67,75	"
"	13,85	3,64	50,41	"
"	11,20	5,42	46,97	"
"	11,93	8,04	67,40	Getrocknet
Palmkuchen . . .	10,41	1,09	10,47	Ungetrocknet
Palmkuchen . .	11,60	2,62	22,58	"
	10,32	1,81	17,54	3 Stunden vor der Extraktion getrocknet im Wasserkasten. bei 100° C.
Kokoskuchen . . .	16,14	5,36	33,20	Ungetrocknet.
Griesmehl	0,74	0,01	1,26	"

Digitized by Google

Darstellung der Lösungen der Reagentien.

Über die Prüfung der Reagentien auf Reinheit vergl. die Schrift von C. Krauch: „Die Prüfung der Reagentien auf Reinheit". Berlin 1891.

1. Normal-Schwefelsäure bzw. Normal-Salzsäure.

Als Normalsäure pflegt allgemein Normalschwefelsäure angewendet zu werden, welche pro 1 l = 40 g SO_3 oder 49 g H_2SO_4 enthält. Bei Anwendung von Salzsäure hat die Normalsäure = 36,46 g HCl pro 1 l.

Man stellt zunächst annähernd richtige Lösungen her, indem man entweder 52—53 g reine, conc. englische Schwefelsäure mit Wasser zu 1 l verdünnt, oder indem man Schwefelsäuremischungen von 1,032—1,033 spez. Gew. (mit 41—42 g SO_3 pro 1 l) herstellt; für die Bereitung der Normal-Salzsäure dient eine verdünnte Salzsäure von 1,018—1,019 spez. Gew. (mit 37—39 g HCl pro 1 l).

a) Zur genauen Einstellung der Säureflüssigkeit[1]) füllt man eine Quetschhahnbürette mit der betreffenden Säurelösung, eine zweite mit einer Natronlauge, welche annähernd die Normalmenge von 31 g Na_2O pro 1 l enthält, läßt dann 20 cc der Säure in ein etwa 100 cc Wasser enthaltendes Becherglas ablaufen, färbt mit Cochenillelösung gelb oder mit Lackmustinktur schwach rötlich und setzt sodann von der Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit eben rot bzw. blau erscheint. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab. Man erfährt so, in welcher Beziehung die Natronlauge zur Säure steht.

Man füllt alsdann Säure- und Laugebürette aufs neue, wägt von reinem, vollkommen wasserfreiem kohlensauren Natrium[2]) zwei Portionen

[1]) Nach R. Fresenius: Anleitung zur quant. Analyse 6te Aufl. II. Bd. S. 251.

[2]) Das reine, wasserfreie, kohlensaure Natrium stellt man sich aus käuflichem, möglichst reinem doppeltkohlensauren Natrium her. Man zerreibt dasselbe, bringt es in einen Trichter, welcher in der Spitze ein kleines Filter enthält, drückt es fest, ebnet die Oberfläche, legt eine mehrfache Lage Filtrierpapier darauf, gießt wiederholt kleine Mengen kalten destillierten Wassers auf und setzt dieses Auswaschen so lange fort, bis die ablaufende Lösung sich als ganz frei von Schwefelsäure und von Chlor erweist. Man trocknet dann das ausgewaschene Salz und erhitzt es mäßig in einer Platinschale, um das doppeltkohlensaure Salz in wasserfreies, einfach kohlensaures Salz überzuführen. Dies zerreibt man und hebt es zum Gebrauche auf. Vor dem Abwägen erhitzt man eine geeignete Menge im Platintiegel längere Zeit mäßig und bringt das noch heiße Pulver in ein warmes, trocknes, zu verschließendes Röhrchen, welches im Exsiccator aufbewahrt wird.

Digitized by Google

ab, welche etwa 1,0—1,5 g betragen, bringt sie in Kochfläschchen von etwa 300 cc Inhalt und löst jede Portion in 100—150 cc Wasser.

Man erwärmt eine der Lösungen des kohlensauren Natriums, setzt Cochenillelösung oder Lackmustinktur zu und fügt aus der Bürette in kleinen Portionen unter Umschwenken soviel von der Säure zu, daß die Flüssigkeit gelblich bzw. rötlich-violett geworden ist.

Man erhitzt sodann zum gelinden Sieden und erhält eine Zeit lang darin. Die Flüssigkeit wird hierbei, in dem Maße, als die freie Kohlensäure entweicht, wieder blau. Man läßt weiter Säure zufließen, bis auch nach dem Kochen die Flüssigkeit deutlich gelb bzw. gelbrot bleibt und läßt alsdann aus der Laugenbürette soviel Natronlauge vorsichtig zutropfen, bis die Flüssigkeit eben hellrot bzw. blau erscheint. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab, berechnet aus der verbrauchten Lauge nach dem oben gefundenen Verhältnisse die überschüssig zugesetzte Säure, zieht diese von der im ganzen verbrauchten Menge Säure ab, und erhält so die Menge, welche zur Sättigung der abgewogenen Menge des kohlensauren Natriums gedient hat und damit auch den genauen Gehalt der darin enthaltenen Säure; denn 1 Äq. kohlensaures Natrium oder 53,04 g desselben entsprechen 1 Äq. Säure, also 40 g Schwefelsäure oder 36,46 g Salzsäure 2c.

Beispiel: Angenommen, es sei gefunden, daß 20 cc der Säure = 19,5 cc Natronlauge entsprechen; zu 1,2 g kohlensaurem Natrium seien verbraucht 22 cc Säure und zum Zurücktitrieren der überschüssig zugesetzten Säure 1,2 cc Natronlauge; da 20,0 cc Säure = 19,5 cc Natronlauge sind, so entsprechen 1,2 cc Lauge = 1,23 cc Säure. Zur Sättigung des kohlensauren Natriums sind somit verbraucht 22—1,23 = 20,77 cc.

Diese enthalten also die den 1,2 g verwendeten kohlensauren Natriums äquivalente Menge Schwefelsäure oder Salzsäure 2c., welche bei ersterer, berechnet aus dem Ansatze:

$$53{,}04 : 40 = 1{,}2 : x$$

zu 0,90497 g Schwefelsäure sich ergiebt; bei letzterer, aus dem Ansatze:

$$53{,}04 : 36{,}46 = 1{,}2 : x$$

0,80647 g Salzsäure.

Da diese Mengen in 20,77 cc enthalten sind, so ergiebt sich für 1000 cc ein Gehalt von 43,5715 g Schwefelsäure oder 38,8286 g Salzsäure.

Man verfährt mit der zweiten Portion kohlensauren Natriums genau in derselben Weise und vergleicht, ob beide Bestimmungen dasselbe oder fast dasselbe Resultat ergeben, was am anschaulichsten dadurch hervortritt, daß man beide Resultate auf 1 g kohlensaures Natron umrechnet.

Differiert der Säuregehalt aus den beiden Bestimmungen nicht mehr als um 0,1 g auf 1000 cc berechnet, so wird das Mittel aus beiden Bestimmungen als richtig angenommen. Ist die Differenz jedoch größer, so muß mit einer neuen Portion kohlensauren Natriums ein dritter Versuch angestellt werden.

Aus der nach oben hergestellten etwas stärkeren Säurelösung wird die Normalsäure hergestellt, indem man dieselbe so verdünnt, daß in 1000 cc,

Digitized by Google

gemessen bei 17,5° C., die Äquivalentzahl der betreffenden Säure (H = 1) in Grammen enthalten ist.

Wären wie im obigen Beispiel in 1000 cc nach der ersten Bestimmung 43,5715 g, nach der zweiten 43,6625 g, im Mittel also 43,6170 g Schwefelsäure gefunden, so müßten nach der Gleichung:

$$40{,}0 : 1000 = 43{,}617 : x;\ x = 1090{,}4,$$

je 1000 cc der verwendeten Schwefelsäurelösung durch Zusatz von destilliertem Wasser zu 1090,4 cc verdünnt werden. Es geschieht dies einfach, indem man einen Literkolben bis an die Marke mit der Säure, deren Temperatur auf 17,5° C. gebracht ist, füllt, dieselbe vorsichtig in die größere, zum Aufbewahren bestimmte, trockene Flasche gießt, dann den Kolben mit 90,4 cc Wasser, welche man mit einer Bürette oder Pipette abmißt, ausspült und in die große Flasche nachfüllt. Man bringt dann nochmals etwa die Hälfte der Flüssigkeit in den Kolben zurück, spült um, bringt wieder in die Flasche, mischt und bewahrt auf.

b) Man kann den Gehalt der stärkeren Säure-Lösungen auch derart feststellen, daß man je 10 bzw. 20 cc bei Schwefelsäure, nachdem man dieselben mit Wasser stark verdünnt, erst ammoniakalisch und dann salzsauer gemacht hat[3]), mit Chorbarium, bei Salzsäure mit salpetersauer gemachter Silbernitratlösung, welche vor dem Erwärmen im Überschuß zugesetzt wird, fällt und aus dem schwefelsauren Barium bzw. dem Chlorsilber den Gehalt berechnet. Auch hier wird aus mehreren gut übereinstimmenden Versuchen das Mittel genommen.

Hätten z. B. 20 cc 0,84 g Schwefelsäure ergeben, so enthielten 1000 cc 42 g. Es müßten demnach nach dem Ansatze:

$$40 : 1000 = 42 : x;\ x = 1050,$$

je 1000 cc durch Zusatz von Wasser zu 1050 cc verdünnt werden.

c) Zur weiteren Prüfung der Säure-Flüssigkeit löst man 6,6 g chemisch reines, wasserfreies, schwefelsaures Ammon (mit 21,21 % N) in 1 l Wasser und bestimmt in 100 cc der durchgemischten Lösung das Ammoniak nach S. 152, indem man 20 cc Säure vorlegt. Da 100 cc Ammoniaksalz-Lösung = 0,66 g Salz = 0,14 g Stickstoff enthalten, so muß man, wenn das Salz rein und die Säure richtig ist, genau 10 cc der letzteren zur Bindung des Ammoniaks gebrauchen.

Anm. Wenn die titrierten Lösungen auch noch zu anderen als bloß Stickstoffbestimmungen verwendet werden, z. B. für Titration von organischen Säuren, wobei gleichzeitig oder nur wie bei Butter, Fetten, Bier ꝛc. der Säuregehalt in verbrauchten Cubikcentimetern Normalalkali ausgedrückt wird, so empfiehlt sich, stets genau normale Säurelösungen vorrätig zu halten und darauf die Alkalilauge einzustellen.

Dient indes die titrierte Säurelösung vorwiegend nur zu Stickstoffbestimmungen und nur vereinzelt zu obigen Zwecken, so kann man auch die Herstellung einer ganz genauen Normalsäure, welche durchweg nicht mit einer einmaligen Verdünnung und Titerstellung erreicht wird, daher viel Zeit erfordert, umgehen, indem man nur eine an-

[3]) Auf diese Weise vermeidet man, daß der Niederschlag von Bariumsulfat trübe durchs Filter geht. Selbstverständlich müssen Ammoniak und Salzsäure rein d. h. frei von Schwefelsäure sein; auch darf die verwendete Schwefelsäure keine Sulfate enthalten.

Digitized by Google

nähernd normale Lösung (also 41—43 g SO_3 oder 37—38 g HCl pro 1 l) darstellt und hierin genau den Säuregehalt, wie vorstehend angegeben ist, ermittelt.

Die Lauge wird alsdann annähernd auf $^1/_4$ Normal verdünnt, gegen die Säure eingestellt und der N-Faktor nach dem bekannten Säuregehalt jedesmal besonders berechnet.

Selbstverständlich macht man sich von der titrierten Säure je nach der Stärke des Verbrauchs einen Vorrat von 10, 20 und mehr Litern.

Behufs Einfüllung der titrierten Säuren bedient man sich zweckmäßig Büretten[4]), bei welchen unten ein Glasröhrchen angesetzt ist, durch welches mittelst eines Heberrohres aus der höher stehenden Glasflasche jedesmal die Säure eingefüllt wird. Bürette wie Vorratsflasche sind mit Pfropfen verschlossen, durch welche ein kapillar ausgezogenes, mit Glaswolle angefülltes Glasröhrchen führt, welches Luft ein- und austreten läßt, aber eine Wasserverdunstung in hinreichender Weise verhütet. Der Pfropfen der Säureflasche ist, wenn sie nicht unten einen Tubus behufs Abfüllung hat, mit doppelt durchbohrtem Pfropfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung das Heberrohr, durch dessen zweite Öffnung das Kapillarröhrchen führt.

2. Normal-Alkalilauge.

Als Alkalilaugen werden entweder Natronlauge oder Barytlauge angewendet.

a) Natronlauge.

Für die Natronlauge ist von Belang, daß sie kohlensäurefrei ist. Man löst für den Zweck 850 g, oder auch die doppelte Menge, 1700 g Natriumhydroxyd, um einen größeren Vorrat zu haben, in 10 l destilliertem Wasser und setzt so lange Kalkwasser zu, bis bei neuem Zusatz keine Fällung oder Trübung mehr eintritt.

Viel besser als die Behandlung mit Kalkwasser zur Darstellung einer kohlensäurefreien Natronlauge ist das von K. Müller-Hildesheim angewendete Verfahren, nämlich Zusatz von Barytwasser im Überschuß und nachher Zusatz von Natriumsulfat, um den Überschuß an Ätzbaryt wieder auszufällen. Die überstehende Lauge darf mit Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr geben. — Diese Lösung wird vor Kohlensäurezutritt geschützt aufbewahrt und hiervon aliquote Teile zur Darstellung von Normallauge verwendet.

Mit Hilfe eines Aräometers oder einer Normalsäure bereitet man sich aus dieser sehr concentrierten, kohlensäurefreien Lauge eine etwas über normal starke Flüssigkeit, so daß dieselbe ca. 32 bis 34 g Na_2O im Liter enthält oder daß etwa 18 bis 19,5 cc derselben zur Sättigung von 20 cc einer Normalsäure erfordern.

Angenommen man hat zu 20 cc Normalsäure 18,6 cc der einzustellenden Natronlauge verwendet, so müssen auf je 18,4 cc 20—18,4 = 1,6 cc Wasser zugesetzt oder 1000 cc der Lauge nach der Gleichung 18,4 : 20 = 1000 : x, (= 1087) auf 1087 cc verdünnt werden, um Normallauge zu erhalten.

---

[4]) Dr. K. Müller-Hildesheim hat eine zweckmäßige Bürette mit Selbsteinstellungsvorrichtung construiert; dieselbe stellt sich, wenn über 0 eingefüllt ist, von selbst auf 0 ein.

Digitized by Google

Selbstverständlich muß das zum Verdünnen benutzte destillierte Wasser kohlensäurefrei sein. Falls dasselbe mit Barytwasser eine Trübung giebt, wird es gekocht und in einer mit einem, Natronkalk oder Kalihydratstücke enthaltenden Rohre verschlossenen Flasche erkalten gelassen. Man verwendet für die N-Bestimmungen zweckmäßig $^1/_4$ Normallauge.

Wenn die Lauge vorwiegend nur zu N-Bestimmungen dient, so ist es, wie gesagt, nicht notwendig, daß dieselbe genau normal, bzw. genau $^1/_4$ normal ist. Es erspart Zeit, wenn man eine annähernd genaue $^1/_4$ Normallauge bereitet, deren Titer man genau gegen die Säureflüssigkeit von bekanntem Gehalt feststellt und jedesmal den N-Faktor berechnet.

Das Einfüllen der Lauge in die unten mit einem Glasröhrchenansatz versehene Bürette geschieht zweckmäßig wie bei der Säureflüssigkeit mittelst eines Heberrohres; indes wird hier die Bürette und Flasche behufs Luftein- und -austrittes mit einem mit Natronkalk beschickten Glasrohr verschlossen, um jegliche Kohlensäure der Luft fern zu halten.

b) Barytlauge.

Wenn die Stickstoffbestimmungen nach der Natronkalkmethode — was indes wohl kaum mehr geschieht — ausgeführt werden, so empfiehlt sich unter allen Umständen die Anwendung von Barytlauge, weil das sich bildende Bariumsulfat wegen seiner weißen Farbe und weil es Farbstoffe mit niederreißt, den Farbenübergang bei den stark gefärbten Flüssigkeiten besser erkennen läßt. Aus demselben Grunde eignet sich die Barytlauge besser als Natronlauge zur Bestimmung der Säure im Rotwein oder in stark gefärbten Pflanzenextrakten, zumal wenn man diesen vorher, um die Menge des Bariumsulfats zu erhöhen, ein bestimmtes Volumen (10 cc) titrierte Schwefelsäure zusetzt[5]).

Auch bei Bestimmung der flüchtigen Säuren in der Butter S. 387 wird Barytlauge vorgezogen. Man bereitet eine annähernd gesättigte Lösung, indem man auf je 1 l Wasser 35 g Barythydrat event. unter Zusatz von 5 g Chlorbarium, also auf 10 l 350—400 g ꝛc. abwägt, längere Zeit digeriert und unter thunlichster Abhaltung von Luft filtriert. Die stets schwach trübe Flüssigkeit bleibt stehen, bis sie klar geworden ist, d. h. bis sich alles kohlensaures Barium zu Boden gesetzt hat. Die klare Lauge wird alsdann genau gegen die Säureflüssigkeit eingestellt und wie bei Natronlauge vollständig vor Kohlensäurezutritt geschützt. Der Titer muß indes von Zeit zu Zeit und öfter wie bei Natronlauge kontrolliert werden.

3. Lackmustinktur.

Zur Bereitung einer empfindlichen Lackmustinktur verfährt Fr. Mohr wie folgt:

Der Lackmus wird mit heißem destillierten Wasser erschöpft, die filtrierte Lösung verdampft, mit Essigsäure übersättigt (wobei sich Kohlensäure entwickelt), sodann weiter bis zur Konsistenz eines dicken Extraktes eingedampft. Man bringt die Masse in eine Flasche und übergießt sie

[5]) Selbstverständlich muß man die den 10 cc Schwefelsäure entsprechenden cc Barytlauge in Abzug bringen.

Digitized by Google

mit einer größeren Menge 90%igen Weingeistes. Der blaue Farbstoff wird gefällt, ein roter Farbstoff und essigsaures Kalium lösen sich. Man filtriert, wäscht mit Weingeist aus, löst den zurückbleibenden Farbstoff in warmem Wasser und filtriert. Die Lackmuslösung muß in offenen, bloß mit Baumwollepfropf bedeckten Gefäßen aufbewahrt werden, da sie sich in verschlossenen Gläsern bald entfärbt.

Man prüft sie, indem man etwa 100 cc Wasser damit deutlich blau färbt, die Lösung in zwei Teile teilt und zum einen ein Minimum einer verdünnten Säure, zum anderen eine Spur Natronlauge setzt. Färbt sich jene Hälfte deutlich rot, diese deutlich blau, so ist die Lackmustinktur gut. Es darf also weder Säure noch Alkali vorwalten.

4. Cochenilletinktur.

Dieser von Luckow[6]) empfohlene Indikator wird bereitet, indem man etwa 6 g gepulverte, gute Cochenille mit $^1/_2$ l eines Gemenges von 300 cc destillierten Wassers und 200 cc Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden unter häufigem Umschütteln digeriert und sodann durch schwedisches Filtrierpapier filtriert. Die Lösung hält sich in verschlossenen Flaschen sehr gut.

Mit Säuren giebt sie gelbrote, mit Alkalien violett-carminrote Färbung.

Anwesenheit von Kohlensäure in der zu titrierenden Flüssigkeit wirkt nicht so störend als bei Lackmus. Bei Anwesenheit von essigsauren Salzen, von Eisen- und Thonerdesalzen ist jedoch dieselbe nicht zu verwenden.

5. Phenolphtalein.

Man löst 1 Teil Phenolphtalein in 30 Teilen Alkohol von ca. 90 Vol.-Proc. und fügt auf etwa 100 cc einer zu titrierenden Flüssigkeit 1—2 Tropfen dieses Indikators hinzu.

Durch fixes Alkali erhält man eine rote Flüssigkeit, während durch Säuren Farblosigkeit eintritt. Phenolphtalein-Lösung ist jedoch bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, also zur Titration bei den üblichen Stickstoffbestimmungen nicht geeignet.

6. Rosolsäure.

1 Teil reine Rosolsäure wird in 500 Teilen 80%igen Weingeistes gelöst und mit etwas Ätzbaryt bis zur beginnenden rötlichen Färbung versetzt.

Dieser Indikator wird durch Säuren blaßgelb, durch Alkali schön rosenrot gefärbt.

Bei Gegenwart von Ammoniak kann jedoch Rosolsäure als Indikator nicht verwendet werden.

---

[6]) Journ. f. prakt. Chem. 84, 424. — Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 386.

Digitized by Google

Die Rosolsäure-Lösung dient besonders zur Prüfung auf freie Kohlensäure im Wasser. Bei Gegenwart von freier Kohlensäure erhält man eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit; ist letztere jedoch nicht, sondern sind nur doppeltkohlensaure Salze vorhanden, so wird die Flüssigkeit rot. Man wendet auf etwa 50 cc Wasser $^1/_2$ cc der Rosolsäurelösung an.

7. Uranlösung.

Zur Darstellung der Uranlösung kann Uranacetat und Urannitrat verwendet werden. Bei Anwendung von Uranacetat werden 33—34 g desselben pro 1 l destillierten Wassers gelöst und einige Tage stehen gelassen, bis sich die gebildeten basischen Salze abgeschieden haben; alsdann setzt man auf 500 g Salz 50—100 g reine, besonders von brenzlichen Stoffen freie conc. Essigsäure zu und filtriert.

Bei Anwendung von Urannitrat löst man 35—36 g desselben pro 1 l destillierten Wassers und setzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Menge freier Salpetersäure etwa $^1/_{10}$ der Salzmenge, also 3,5—4,5 g Ammoniumacetat zu. Bei starkem Verbrauch bereitet man sich durch Anwendung der 10—20fachen Mengen Uransalze einen größeren Vorrat dieser Lösungen.

Der Titer dieser Lösungen wird entweder mittelst einer eisen- und thonerdefreien Superphosphatlösung von bekanntem Gehalt z. B. von 16 % löslicher Phosphorsäure oder einer Lösung von Tricalciumphosphat (7,5 g) mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure festgestellt. Die Phosphorsäure-Lösung soll genau 0,1 g P_2O_5 in 50 cc oder 2 g P_2O_5 pro 1 l enthalten; hat ein eisen- und thonerdefreies Superphosphat genau 16 % lösliche Phosphorsäure, so sind pro 1 l nach der Gleichung $x : 2{,}0 = 100 : 16$, $x = 12{,}5$ g Superphosphat pro 1 l abzuwägen. Stellt man das Superphosphat selbst aus Tricalciumphosphat her, so bestimmt man darin zuerst die Phosphorsäure und schließt hiernach dasselbe mit Schwefelsäure von etwa 1,53 spez. Gewicht auf, indem man auf 1 Teil $P_2O_5 = 1{,}127$ Teile SO_3, oder auf 1 Teil $Ca_3(PO_4)_2 \doteq 0{,}516$ g SO_3 rechnet; enthält das Tricalciumphosphat vielleicht geringe Mengen kohlensaures Calcium, so setzt man auf 1 Teil desselben 0,8 Teile SO_3 mehr zu. Da Schwefelsäure von 1,530 spez. Gewicht (= 50° Bé.) bei 15° C. = 51,1 % SO_3 enthält, so sind in 2 g derselben annähernd 1 g SO_3 enthalten.

Die Phosphorsäurebestimmungen werden stets nach der Molybdänmethode S. 161 ausgeführt.

Hat man auf solche Weise eine Superphosphatlösung von genau 0,1 g P_2O_5 pro 50 cc dargestellt, so würde man hierzu genau 20 cc Uranlösung gebrauchen, welche pro 1 cc = 0,005 g P_2O_5 anzeigt.

Gebraucht man von der in obiger Weise dargestellten Uranlösung z. B. 18,2 cc zu den 50 cc Superphosphatlösung mit 0,1 g P_2O_5, so ist die Lösung pro 1 l nach der Gleichung:

$$x : 1000 = 20{,}0 : 18{,}2$$

$x = 1099$ zu verdünnen, d. h. 1 l der Uranlösung muß auf 1099 cc verdünnt werden. Mit der so verdünnten Lösung macht man genau nach

Digitized by Google

S. 160 einen weiteren Titrations-Versuch, indem man wie vorhin zu 50 cc Phosphorsäurelösung 10 cc Ammoniumacetatlösung setzt und erst 19,8 cc Uranlösung in der Kälte zufließen läßt, dann bis nahe zum Kochen erwärmt und falls mit Ferrocyankalium keine Reaktion eintritt, weitere 0,2 cc Uranlösung zusetzt. Gebraucht man dann in einer zweiten, vorher erwärmten Probe genau 20 cc Uranlösung zu 0,1 g P_2O_5, so ist die Uranlösung richtig; tritt aber die Reaktion schon bei 19,8 cc ein, so muß weiter nach der Gleichung:

$$x : 1000 = 20{,}0 : 19{,}8$$

1 l dieser Lösung auf 1010 cc verdünnt und nochmals gegen die Phosphorsäure-Lösung geprüft werden.

Enthält letztere pro 50 cc nicht genau 0,1 g, sondern nur 0,0975 g P_2O_5, so müßte man zu 50 cc derselben nicht 20 cc, sondern 19,5 cc Uranlösung gebrauchen, damit letztere genau 0,005 g anzeigt. Dementsprechend ist dann die Berechnung zur Verdünnung auszuführen; gebraucht man z. B. zu 50 cc dieser Phosphorsäurelösung 18,4 cc der ursprünglichen Uranlösung, so ist dieselbe nach der Gleichung $x : 1000 = 19{,}5 : 18{,}4$ zu verdünnen 2c.

Da sich Ammoniaksuperphosphate gegen die Uranlösung anders verhalten als reine Superphosphate, so empfiehlt es sich, die Uranlösung auch gegen Phosphorsäurelösungen mit etwa 5 % Stickstoff in Form von Ammoniumsulfat zu prüfen und darnach den Titer für diese Art Superphosphate festzustellen.

8. Lösung von essigsaurem Ammon oder essigsaurem Natrium.

100 g reines essigsaures Ammon und 100 cc conc. Essigsäure werden mit Wasser auf 1 l gebracht; statt essigsauren Ammons kann auch essigsaures Natrium in derselben Menge angewendet werden. Für andere Zwecke löst man 1 Teil der Salze in 10 Teilen Wasser ohne Zusatz von Essigsäure.

9. Molybdänlösung.

150 g molybdänsaures Ammon werden mit Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst und in 1 l Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht gegossen, oder es werden nach Wagner-Stutzer 150 g molybdänsaures Ammon in möglichst wenig Wasser gelöst, 400 g Ammonnitrat zugefügt, die Flüssigkeit mit Wasser zu 1 l verdünnt und diese Lösung in 1 l Salpetersäure von 1,19 spez. Gewicht eingegossen.

Statt des molybdänsauren Ammons können auch 125 g Molybdänsäure in verdünntem ($2^1/_2$ %igem) Ammoniak unter Vermeidung eines größeren Überschusses dieses Lösungsmittels gelöst werden. Sodann werden 400 g Ammonnitrat hinzugefügt, mit Wasser zu 1 l verdünnt und diese Flüssigkeit in 1 l Salpetersäure von 1,19 spez. Gewicht eingegossen. Auch hiervon bereitet man zweckmäßig gleich die 5—10fache Menge.

Die so bereitete Molybdänlösung wird 24 Stunden bei ca. 35° C. an einem warmen Ort stehen gelassen, und falls, wie häufig, ein gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon entsteht, filtriert.

Der bei wochenlangem Aufbewahren der Molybdänlösung entstehende gelbe Bodensatz besteht aus einer gelben Modifikation der Molybdänsäure.

Digitized by Google

10. Conc. Ammonnitratlösung.

150 g Ammonnitrat werden mit Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst.

11. Verdünnte Molybdänlösung (zum Auswaschen).

Falls solche zum Auswaschen statt der Ammoniumnitratlösung verwendet wird, verdünnt man die vorstehende Molybdänlösung im Verhältnis von 1 : 3 mit Wasser.

12. Verdünnte Ammonnitratlösung (zum Auswaschen).

150 g Ammonnitrat werden mit 10 cc Salpetersäure und Wasser zu 1 l Flüssigkeit gelöst.

13. Citronensäurelösung (zum Fällen der Phosphorsäure).

500 g Citronensäure werden in 1 l Wasser gelöst und hiervon 20 cc = 10 g verwendet, indem letztere vor dem Zusatz von Magnesiamixtur mit Ammoniak neutralisiert werden.

M. Märcker (Vers.-St. Halle) verwendet direkt eine ammoniakalische Citratlösung. 1500 g Citronensäure werden in Wasser gelöst, mit 5000 cc 24 %igem Ammoniak versetzt und auf 15 l aufgefüllt. Von dieser Lösung werden entweder 50 cc = 5 g oder 100 cc = 10 g Citronensäure verwendet.

14. Magnesiamixtur.

55 g krystallisiertes Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium werden in 1 l $2^1/_2$ %iger Ammoniakflüssigkeit (oder 650 cc Wasser und 350 cc käufliches 10 %iges Ammoniak) gelöst.

15. Ammoniakflüssigkeit (zum Auswaschen).

$2^1/_2$ %ige Ammoniakflüssigkeit (oder 1 Teil käufliches 10 %iges Ammoniak + 3 Teile Wasser).

16. Bereitung von haltbarem Kupferoxydhydrat nach Stutzer.

100 g Kupfersulfat werden in 5 l Wasser gelöst und mit 2,5 g Glycerin versetzt. Aus dieser Lösung wird durch Zusatz von verdünnter Natronlauge, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert, das Kupfer als Oxydhydrat ausgefällt. Letzteres wird abfiltriert, alsdann durch Anreiben mit Wasser, welches pro Liter 5 g Glycerin enthält, aufgeschlämmt. Durch wiederholtes Dekantieren und Filtrieren entfernt man die letzten Spuren von Alkali. Der Filterrückstand wird mit Wasser, dem man 10 % Glycerin zugesetzt hat, verrieben und bis zu einer Verdünnung gebracht, daß derselbe eine gleichmäßige, mit einer Pipette auffaugbare Masse bildet. Dieselbe wird in gut verschlossenen Flaschen und im Dunklen aufbewahrt. Den Gehalt der breiigen Masse an Kupferoxydhydrat bestimmt man durch Eindunsten eines abgemessenen Volumens und Glühen des Rückstandes.

Digitized by Google

17. Bereitung der Verdauungsflüssigkeit nach Stutzer.

a) Herstellung des Magensaftes.

Die innere abgelöste Schleimhaut frischer, mit kaltem Wasser abgewaschener Schweinemägen wird mit einer Schere in kleine Stücke zerschnitten und für jeden Schweinemagen mit 5 l Wasser und 100 cc einer Salzsäure übergossen, welche in 100 cc = 10 g H Cl enthält. Zur Konservierung setzt man 2—3 g Salicylsäure hinzu, läßt unter bisweiligem Umschütteln 1—2 Tage lang stehen und filtriert alsdann die Flüssigkeit zuerst durch ein Flanellsäckchen, alsdann durch Filtrierpapier. In gut verschlossenen Flaschen hält sich die Flüssigkeit Monate lang wirksam. Es empfiehlt sich, die Schleimhaut mehrerer Mägen (etwa von 6) gleichzeitig zu extrahieren, da es vorkommen kann, daß bei der Verarbeitung eines einzelnen Magens mit zufällig wenig Pepsin eine mangelhaft wirkende Verdauungsflüssigkeit erhalten wird.

b) Herstellung der Pankreaslösung.

Vom Fett möglichst befreites Rindpankreas wird in einer Fleischhackmaschine zerkleinert, mit Sand verrieben und 24 bis 36 Stunden an der Luft liegen gelassen. Sodann vermischt man in einer Reibschale je 1000 g zerriebene Masse mit 3 l Kalkwasser, und 1 l Glycerin von 1,23 spez. Gewicht, läßt die Mischung unter bisweiligem Umrühren 4—6 Tage stehen, preßt das Unlösliche ab, filtriert die Flüssigkeit zunächst durch ein lockeres Filter, erwärmt dieselbe 2 Stunden lang auf 37—40° C. und filtriert darauf in gut verschließbare Flaschen.

Um die Haltbarkeit zu erhöhen, versetzt man nach dem Filtrieren mit so viel Chloroform, daß in der umgeschüttelten Flüssigkeit einige Tropfen des Chloroforms ungelöst am Boden des Gefäßes liegen bleiben.

Zur Herstellung eines alkalischen Pankreasauszuges für den eigentlichen Verdauungsversuch werden 250 cc desselben mit 750 cc einer Sodalösung zusammengemischt, welche in den 750 cc = 5,0 g wasserfreies Na_2CO_3 gelöst enthält. Man läßt diese Mischung im Wasserbade bei 37—40° C. 1—2 Stunden stehen, entfernt die bisweilen auftretende flockige Abscheidung durch Filtration und verwendet von der nunmehr brauchbaren, völlig klaren Flüssigkeit zu dem Verdauungsversuch 100 cc.

Da diese Flüssigkeit leicht zur Zersetzung neigt, muß dieselbe für jeden Verdauungsversuch stets frisch dargestellt werden. Will man dieselbe länger als 24 Stunden aufbewahren, so empfiehlt sich, nochmals einige Tropfen Chloroform zuzusetzen.

18. Darstellung der Fehling'schen Lösung nach Soxhlet.

Chemisch reines Kupfervitriol des Handels wird einmal aus verdünnter Salpetersäure, 3 mal aus Wasser umkrystallisiert und zwischen Fließpapier trocken gepreßt, dann 12 Stunden an der Luft liegen gelassen und hiervon 34,630 g zu 500 cc gelöst.

Die Seignettelösung bereitet man — thunlichst häufig frisch — in der Weise, daß man 173 g weinsaures Natriumkalium in 400 cc

Digitized by Google

Wasser löst und dazu 100 cc Natronlauge hinzufügt, welche 516 g Natriumhydroxyd pro 1 l enthält.

Durch Vermischen gleicher Volumen Kupfer- und Seignettesalzlösung, welche getrennt aufbewahrt und erst beim Gebrauch gemischt werden, erhält man die Fehling'sche Lösung.

19. Sachsse'sche Quecksilberlösung zum Fällen der Zuckerarten.

18 g reines und trocknes Jodquecksilber — erhalten durch Fällung von Sublimatlösung mit Jodkalium, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages bei 100° C. — werden, mit Hülfe von 25 g Jodkalium in Wasser gelöst, dazu 80 g in Wasser gelöstes Ätzkali hinzugefügt und auf 1000 cc gebracht. Die Lösung enthält 7,9295 g Quecksilber pro Liter.

Zur Erkennung der Endreaktion (nach der Titriermethode) dient am besten eine alkalische Zinnoxydullösung, welche durch Übersättigen einer Lösung von käuflichem Zinnchlorür mit Ätzkali bereitet wird. Man verfolgt das Fortschreiten der Reduktion an einigen Tropfen, welche man aus der Flüssigkeit hebt und mit der Zinnlösung versetzt. Anfangs entsteht eine schwarze Fällung, schließlich eine braune Flüssigkeit und wenn alles Quecksilber ausgefällt ist, bleibt die Farbe unverändert.

20. Knapp'sche Quecksilberlösung zum Fällen der Zuckerarten.

10 g reines trocknes Cyanquecksilber werden in Wasser gelöst, 100 cc Natronlauge von 1,145 spez. Gew. hinzugefügt und auf 1000 cc aufgefüllt. Die Lösung enthält 7,9365 g Quecksilber pro Liter.

Zur Erkennung der Endreaktion benutzt man hier am besten mit Essigsäure angesäuertes Schwefelwasserstoffwasser, in welches man einige Tropfen der Titrierflüssigkeit hineingiebt. Die Tüpfelmethode, nach welcher man einen Tropfen der Flüssigkeit auf schwedisches Filtrierpapier giebt, und dazu einen Tropfen Schwefelammon, ist nach Soxhlet nicht so empfindlich. Wenn die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung keine Bräunung mehr giebt, ist die Reaktion beendet.

21. Darstellung der Diastase.

Hierfür giebt Lintner j. in Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1886 folgende Vorschrift:

1 Teil Gerstengrünmalz wird mit 2—4 Teilen 20%igem Alkohol 24 Stunden digeriert. Der abgesaugte Extrakt wird mit dem doppelten, höchstens $2^1/_2$fachem Volumen absoluten Alkohols gefällt. (Mehr Alkohol zu verwenden, ist nicht ratsam, da sonst nur noch schleimige Substanzen mit wenig Diastase gefällt werden.) Der Niederschlag scheidet sich beim Umrühren in gelblich weißen Flocken ab, die sich rasch zu Boden setzen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird abgegossen. Den ersteren bringt man auf ein Filter, saugt den Alkohol möglichst rasch ab, bringt den Filterrückstand dann in eine Reibschale, um ihn mit absolutem

Digitized by Google

Alkohol einzuschlämmen, filtriert wieder unter Auswaschen mit absolutem Alkohol, zerreibt den Niederschlag mit Äther und bringt denselben nach dem Absaugen zum Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. Die gründliche Entwässerung mit Alkohol und Äther ist notwendig, um die Diastase als lockeres, gelblichweißes Pulver von kräftiger Wirksamkeit zu erhalten.

Zur Darstellung der Diastase aus Weizenmalz giebt Lintner j. folgendes Verfahren an:

1 kg feines Weizenmalzschrot wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und nach 6—12stündiger Digestion durch Papier filtriert, wobei schließlich mit so viel Wasser nachgewaschen wird, daß das Volumen des Filtrates gleich ist dem zur Extraktion angewendeten Wasser-Volumen.

Das Filtrat wird allmählich unter Umrühren mit absolutem Alkohol versetzt, bis eben ein flockiger Niederschlag sich scharf abzuscheiden beginnt. Dann wird filtriert und das Filtrat mit dem $1^1/_2$fachen bis doppelten Volumen Alkohol versetzt. Der sich hierbei ausscheidende Niederschlag wird gesammelt und wie vorhin behandelt. — Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol kann der Niederschlag (Diastase) noch weiter gereinigt werden. Der bei der ersten Zugabe von Alkohol entstehende Niederschlag enthält nur sehr wenig Diastase; ebenso der Niederschlag, der entsteht, wenn mehr Alkohol zugegeben wird.

A. Schulte im Hofe stellt die Diastase nach dem letzten Verfahren dar, jedoch mit der Abweichung, daß er die erste Filtration durch einfaches Abpressen umgeht, und gleich Alkohol zufügt.

Die Darstellung von Grünmalz geschieht, wenn dasselbe nicht anders zu haben ist, am besten in folgender Weise: Man läßt Gerste oder Weizen ca. 24 Stunden einweichen, giebt die eingeweichte Frucht in eine geräumige Schale und wendet, besonders nach dem zweiten oder dritten Tage, einige Mal im Tage um unter Besprengung mit so viel Wasser, daß die Körner feucht bleiben. Sind die Wurzeln ungefähr so lang oder $1^1/_2$ Mal so lang wie die Körner, so ist das Grünmalz fertig, was etwa am 6. oder 8. Tage eintreffen wird. Die Keim-Temperatur ist am besten ca. 15° C.

22. $^1/_{100}$ Normalchamäleon- und $^1/_{100}$ Normaloxalsäurelösung für die Bestimmung der organischen Substanz in Wasser.

Man löst 0,33 (0,32—0,34) g krystallisiertes Kaliumpermanganat in 1 l destilliertem Wasser, ebenso 0,63 g reine krystallisierte Oxalsäure in 1 l destilliertem Wasser und stellt das Verhältnis dieser Lösung zu einander fest. Man läßt aus der Bürette 10 cc Oxalsäurelösung in ein Becherglas fließen, verdünnt mit etwa 50 cc reinstem Wasser, setzt 5 cc verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. conc. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) zu, erwärmt auf circa 60° C. und titriert mit der Chamäleonlösung, bis eine schwach rosarote Färbung entsteht und sich einige Minuten erhält. Bei richtiger Concentration der Chamäleonlösung entsprechen 10 cc Chamäleon genau 10 cc Oxalsäurelösung, d. h. 10 cc der letzteren mit 6,3 mg Oxalsäure sind gleich 3,16 mg Kaliumpermanganat = 0,8 mg disponiblem Sauerstoff, welche zur Umwandlung der 6,3 mg Oxalsäure in Kohlensäure erforderlich sind.

Digitized by Google

Zur Titerstellung verfährt man indeß am zweckmäßigsten in der Weise, daß man 100 cc eines Wassers (destilliertes oder auch Trinkwasser) mit 10 cc der Chamäleonlösung genau nach S. 569 in saurer und alkalischer Lösung kocht, 10 cc Oxalsäurelösung zusetzt und wenn sich alles Manganoxydoxyd gelöst hat, mit Chamäleonlösung bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung zurücktitriert.

Zu diesem von organischen Stoffen freiem Wasser setzt man — event. unter Wiederanwärmen auf 50 bis 60° C. — 10 cc der Oxalsäurelösung zu und titriert mit Chamäleon bis zur bleibenden Rosafärbung. Ist letztere Lösung genau $^1/_{100}$ normal, so gebraucht man jetzt 10 cc derselben. Werden zu 10 cc $^1/_{100}$ Normaloxalsäure statt 10 cc verbraucht 9,9 cc oder 10,5 cc Chamäleonlösung, so muß man von der gesamten Anzahl cc der bei einem Wasser verbrauchten Chamäleonlösung z. B. $10 + 4{,}7 = 14{,}7$ cc statt 10 abziehen 9,9 bzw. 10,5, also $14{,}7 - 9{,}9 = 4{,}8$ oder im letzteren Falle $14{,}7 - 10{,}5 = 4{,}2$ cc, welche auf die organischen Stoffe des zu untersuchenden Wassers entfallen.

Man geht also von der Oxalsäure als Normallösung aus, weil sie am zuverlässigsten ist. Die $^1/_{100}$ Oxalsäurelösung zersetzt sich aber besonders am Licht sehr rasch. Man bewahrt sie daher am zweckmäßigsten im Dunkeln auf und muß sie thunlichst oft erneuern.

23. Phosphorwolframsaure Natriumlösung.

Es werden 120 g phosphorsaures Natrium und 200 g wolframsaures Natrium in einem Liter destilliertem Wasser gelöst und zu dieser Lösung 10 cc Salpetersäure hinzugefügt.

24. Zinkjodidstärkelösung und einfache Stärkelösung.

a) Zinkjodidstärkelösung.

Man zerreibt 4 g Stärkemehl in einem Porzellanmörser mit wenig Wasser und fügt die dadurch entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer im Sieden befindlichen Lösung von 20 g käuflichem, reinem Zinkchlorid in 100 cc destillierten Wassers. Man setzt das Erhitzen unter Ergänzung des verdampfenden Wassers fort, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Alsdann verdünnt man mit destilliertem Wasser, setzt 2 g käufliches, reines und trocknes Zinkjodid hinzu, füllt zum Liter auf und filtriert. Die klare Flüssigkeit wird in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt; sie darf sich, mit dem 50fachen Volum destillierten Wassers verdünnt, beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht blau färben.

b) Einfache Stärkelösung.

Man verteilt die Stärke mit etwas kaltem Wasser und übergießt sie dann unter Umrühren mit dem 100fachen Gewicht kochenden Wassers. Den dünnen Kleister giebt man in hohe Cylinder, läßt absitzen und benutzt das Abgegossene, wenn es einigermaßen klar ist, entweder direkt oder filtriert vorher.

Die Lösung entmischt und zersetzt sich leicht; man muß daher vor dem Gebrauch stets umschütteln und die Darstellung thunlichst oft erneuern.

Wie Chlorzink, so macht auch Kochsalz die Stärkelösung sehr haltbar

Digitized by Google

und hat Kochsalz den Vorzug, daß es unbedenklich in allen Fällen, wo Stärkelösung erforderlich ist, angewendet werden kann. Man löst für den Zweck in der frisch gekochten Stärkelösung Kochsalz bis zur Sättigung, füllt erstere in kleinere Flaschen von 100—150 cc Inhalt und bewahrt dieselben im Keller auf.

25. Nessler's Reagens.

50 g Kaliumjodid werden in etwa 50 cc heißem destilliertem Wasser gelöst und mit einer conc. Quecksilberchloridlösung versetzt, bis der dadurch gebildete rote Niederschlag sich nicht mehr löst; hierzu sind 20 bis 25 g Quecksilberchlorid erforderlich. Man filtriert, vermischt mit der Auflösung von 150 g Kalihydrat in 300 cc Wasser, verdünnt auf ein Liter, fügt noch eine kleine Menge (etwa 5 cc) der Quecksilberchloridlösung hinzu, läßt den Niederschlag sich absetzen und dekantiert. Die Lösung muß in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Wenn sich nach längerem Stehen noch ein Bodensatz bildet, so nimmt man die zum Versuche nötige Menge der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus.

26. Seifenlösung zur Bestimmung der Härte des Wassers.

150 g Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 g Kaliumcarbonat verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht letztere mit starkem Alkohol aus, läßt absetzen, filtriert, destilliert aus dem Filtrat den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade.

Für die Titerstellung werden 20 g derselben in 1000 Teilen verdünnten Alkohols von 56 Vol.-Proc. gelöst und entweder gegen Chlorbarium (nach Clark) oder gegen Gipslösung (nach v. Kochenhausen) eingestellt.

Man löst 0,523 g reines trocknes Chlorbarium ($BaCl_2 + 2H_2O$) in destilliertem Wasser, füllt bis zum Liter auf, bringt 100 cc dieser Lösung (entsprechend 12 mg Kalk oder 12 Härtegraden) in ein Stöpselglas und läßt aus einer Bürette so lange von der Seifenlösung zufließen, bis der charakteristische Schaum entsteht. Bei richtiger Concentration soll man 45 cc der Seifenlösung gebrauchen. Gebraucht man weniger, so muß man entsprechend verdünnen; angenommen, man habe nur 20 cc verbraucht, so muß man je 20 Raumteile der Seifenlösung mit 25 Raumteilen Alkohol von 56 Vol.-Proc. verdünnen. Die verdünnte Lösung wird nochmals geprüft, bis man die richtige Concentration erreicht hat.

Um mit Gipslösung den Titer einzustellen, macht man sich entweder genau bei 14° C. oder genau bei 20° C. eine gesättigte Gipslösung; von der ersteren nimmt man 145 cc oder von der letzteren d. h. der bei 20° C. gesättigten Lösung 142 cc und füllt diese mit destilliertem Wasser auf 1 l; 100 cc dieser Lösungen enthalten genau so viel Gips, als 0,012 g $CaO = 12$ Härtegraden entsprechen. Die Einstellung der Seifenlösung erfolgt dann wie vorhin.

Digitized by Google

27. Verdünnte Schwefelsäure.

1 Volumteil conc. reine Schwefelsäure wird vorsichtig mit 3 Volumteilen Wasser in der Weise gemischt, daß man erstere in einem sehr dünnen Strahle unter Umrühren in letzteres eingießt.

28. Kalilauge und Natronlauge.

10 Teile Ätzkali bzw. Ätznatron werden in 100 Teilen Wasser gelöst.

29. Kalkmilch und Kalkwasser.

100 g Ätzkalk werden gelöscht und hiervon durch Zusatz von Wasser bis zu 1000 ein dünnflüssiger Brei hergestellt; dieser heißt Kalkmilch, während die klare überstehende Flüssigkeit das Kalkwasser bildet.

30. Königswasser.

1 Teil reine Salpetersäure wird mit 3—4 Teilen reiner Salzsäure gemischt.

31. Natriumcarbonatlösung.

5 Teile reine kryställisierte Soda werden in 100 Teilen Wasser gelöst.

32. Natriumphosphatlösung.

1 Teil des reinen käuflichen Salzes wird in 10 Teilen Wasser gelöst.

33. Ammoniumcarbonatlösung.

1 Teil käufliches, reines Ammoniumcarbonat wird in 4 Teilen Wasser, unter Zusatz von 1 Teil Ammoniakflüssigkeit (0,96 spez. Gew.) gelöst.

34. Chlorammoniumlösung.

1 Teil reiner Salmiak wird in 8 Teilen Wasser gelöst.

35. Ammoniumoxalatlösung.

1 Teil reines kryställisiertes Salz wird in 25 Teilen Wasser gelöst.

36. Chlorbariumlösung.

1 Teil käufliches, reinstes Chlorbarium wird in 10 Teilen Wasser gelöst.

37. Bleiessig.

600 g Bleizucker werden mit 200 g Bleiglätte gemischt, auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erhitzt und mit 2 l Wasser übergossen. Nach

Digitized by Google

12 stündigem Stehen an einem warmen Orte unter bisweiligem Umschütteln filtriert man und bewahrt das Filtrat in gut verschlossenen Flaschen auf.

38. Silbernitratlösung.

1 Teil reines, geschmolzenes salpetersaures Silber wird in 20 Teilen Wasser gelöst. (Über die Darstellung des salpetersauren Silbers vergl. weiter unten unter Aufbereitung der Silberrückstände S. 700.)

39. Platinchloridlösung.

1 Teil trocknes Platinchlorid wird in 10 Teilen Wasser gelöst.
(Über die Darstellung des Platinchlorids vergl. unter „Aufbereitung der Platinrückstände" S. 700.)

40. Ferridcyankaliumlösung.

1 Teil Ferridcyankalium.
12 Teile Wasser.

41. Ferrocyankaliumlösung.

1 Teil Ferrocyankalium.
12 Teile Wasser.

42. Chlorcalciumlösung.

1 Teil Chlorcalcium.
5 Teile Wasser.

43. Rhodankaliumlösung.

1 Teil Rhodankalium.
10 Teile Wasser.

44. Eisenchloridlösung.

1 Teil Eisenchlorid.
10 Teile Wasser.

45. Bleiacetatlösung.

1 Teil essigsaures Blei.
10 Teile Wasser.

46. Natriumacetatlösung.

1 Teil essigsaures Natrium.
10 Teile Wasser.

47. Neutrales citronensaures Ammoniak.

250 g citronensaures Ammoniak werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak genau neutralisiert und auf 1 l aufgefüllt.

Digitized by Google

48. Lösung von Diphenylamin.

2 g reinstes, bei 54° C. schmelzendes Diphenylamin werden in 20 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. conc. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) gelöst und diese Lösung mit conc. Schwefelsäure auf 100 cc aufgefüllt.

Zur Prüfung der Milch auf Salpetersäure (S. 366) nimmt man nach Mößlinger zweckmäßiger eine viel geringere Concentration, nämlich nur 20 mg Diphenylamin pro 100 cc verdünnter Schwefelsäure.

49. Lösung von Metaphenylendiamin.

5 g reinstes, bei 63° C. schmelzendes Metaphenylendiamin werden unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion in destilliertem Wasser gelöst und mit letzterem zu 1 l aufgefüllt. Falls die Lösung gefärbt ist, wird sie vor dem Gebrauch (Prüfung auf salpetrige Säure) mit ausgeglühter Tierkohle entfärbt.

50. Indigolösung zur Prüfung auf Salpetersäure.

1 Teil reines, fein zerriebenes käufliches Indigotin (Indigoblau) wird unter stetem Umrühren und Vermeiden einer Erwärmung langsam und in kleinen Portionen in 6 Teile rauchende Schwefelsäure eingetragen; falls die Reaktion zu heftig wird, fügt man etwas conc. Schwefelsäure hinzu und kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Wenn alles Indigotin eingetragen ist, läßt man einige Zeit stehen, gießt in die 40 fache Menge destilliertes Wasser und filtriert. Falls die Indigolösung zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure dienen soll, rechnet man etwa 1 g Indigotin auf 1 l Wasser und verdünnt so weit, daß 5 cc der Lösung 5 cc Kaliumnitratlösung (0,0962 g KNO_3 pro 1 l), die mit 5 cc conc. Schwefelsäure versetzt sind, eben blaugrün färben.

5 cc Indigolösung entsprechen dann 60 mg Salpetersäure (HNO_3).

51. Millon's Reagens.

1 Teil Quecksilber wird in 2 Teilen Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. zuerst in der Kälte, zuletzt in der Wärme gelöst. Nach vollständiger Lösung fügt man auf 1 Vol. Lösung 2 Vol. Wasser zu, läßt einige Stunden absetzen und bewahrt die abgegossene klare Flüssigkeit in mit Glasstöpsel versehenen Fläschchen auf.

Die Wirkung der Millon'schen Lösung beruht auf dem gleichzeitigen Vorhandensein von salpetriger Säure; man setzt daher nötigenfalls bei der Prüfung auf Eiweiß etwas salpetrigsaures Kalium zu.

Digitized by Google

Bereitung der Lösungen der Reagentien nach Blochmann.

Da die Concentrationsverhältnisse der oben angegebenen Reagentien ganz willkürliche sind, so schlägt Blochmann[7]) vor, dieselben den stöchiometrischen Verhältnissen anzupassen und die Reagentien als Normallösungen, Zweifach-Normallösungen und Halb-Normallösungen anzuwenden und zwar:

zweifach-normal: die Lösungen der Säuren, der Alkalien, der Ammonium- und Natriumsalze mit Ausnahme des Binatriumphosphats,

halb-normal: die Lösungen der Edelmetalle (inkl. Queckſilberchlorid) und Bariumnitrat,

normal: die übrigen Reagentien.

Durch diese Wahl der Concentration bewirkt man, daß gleiche Raumteile der verschiedenen Reagentien einander entsprechen, oder doch in einem einfachen Verhältnis zu einander stehen, was in vieler Beziehung ein gefälligeres Arbeiten gestattet und einem übermäßigen Verbrauch von Reagentien vorbeugt. Auch erhält man leicht aus der Menge des verwendeten Reagens ein ungefähres Urteil über die Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Bestandteile in der zu untersuchenden Lösung vorhanden sind.

Für Reagentien, welche sich in Wasser nicht in der normalen Menge lösen, macht man bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen und bezeichnet diese Lösungen als = Wasser z. B. Kalkwasser, Bromwasser u. s. w.[8]).

Für die oxydierend und reduzierend wirkenden Reagentien sei die Stärke so bemessen, daß ein Liter der Lösung ($^1/_2$ =) 8 g Sauerstoff abzugeben oder aufzunehmen vermag.

Die concentrierten Säuren sind entweder wasserfrei (conc. Schwefelsäure) oder gesättigt (conc. Salzsäure). Als conc. Salpetersäure genügt ein Gemisch gleicher Gewichtsteile wasserfreier Säure und Wasser.

Es seien nachfolgend die für die wichtigsten Reagenslösungen anzuwendenden Gewichtsmengen angegeben.

1. Concentrierte Säuren.

	Spez. Gew.	Gew. %	
Conc. Salzsäure	1,160	31,8	ca. 10 fach norm.
Conc. Salpetersäure	1,305	48,1	ca. 10 fach norm.
Conc. Schwefelsäure	1,840	96,0	ca. 20 fach norm.

2. Normallösungen.

a) $^1/_1$ normal.

(1 l enthält 2 Mol. Äquival. der Verbindung in g.)

Säuren.

	Spez. Gew.	Gew. %		1 l enthält:
Salzsäure	1,034	7,1	2 HCl	= 73 g
Salpetersäure	1,070	11,8	$2\,HNO_3$	= 126 g

[7]) Erste Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von R. Blochmann, Königsberg 1890.

[8]) Nur „Königswasser", eine stets frisch zu bereitende Mischung von 1 Vol. conc. Salpetersäure und 3 Vol. Salzsäure, nimmt eine Ausnahmestellung ein.

Digitized by Google

	Spez. Gew.	Gew. %		1 l enthält:
Schwefelsäure	1,063	9,2	$2\frac{H_2SO_4}{2}$	= 98 g
Essigsäure	1,017	11,8	$2\,C_2H_4O_2$	= 120 g
Oxalsäure	1,042	12,3	$2\frac{C_2H_2O_4,\ 2\,aq}{2}$	= 126 g
Weinsäure	1,066	14,1	$2\frac{C_4H_6O_6}{2}$	= 150 g
Alkalien.				
Kalilauge	1,085	10,3	$2\,KHO$	= 112 g
Natronlauge	1,084	7,4	$2\,NaHO$	= 80 g
Ammoniak	0,985	3,5	$2\,NH_3$	= 34 g
Salze.				
Schwefelammonium[9])	1,00	6,8	$2\frac{(NH_4)_2}{2}S$	= 68 g
Chlorammonium	1,032	10,4	$2\,NH_4Cl$	= 107 g
Ammoniumcarbonat[10])	1,025	9,4	$2\frac{(NH_4)_2CO_3}{2}$	= 96 g
Natriumcarbonat	1,105	9,6	$2\frac{Na_2CO_3}{2}$	= 106 g
Natriumacetat	1,080	25,2	$2\,NaC_2H_3O_2,\ 3\,aq$	= 272 g

b) $^1/_1$ normal.

(1 l enthält 1 Mol. Äquival. des Salzes in g.)

	Spez. Gew.	Gew. %		1 l enthält:
Binatriumphosphat[11])	1,048	11,4	$\frac{Na_2HPO_4,\ 12\,aq}{3}$	= 119,2 g
Magnesiumsulfat	1,059	11,6	$\frac{MgSO_4,\ 7\,aq}{2}$	= 123,0 g
Chlorbarium	1,088	11,2	$\frac{BaCl_2,\ 2\,aq}{2}$	= 122,0 g
Chlorcalcium	1,043	10,5	$\frac{CaCl_2,\ 6\,aq}{2}$	= 109,5 g
Eisenchlorid	1,038	5,2	$\frac{Fe_2Cl_6}{6}$	= 54,2 g
Bleiacetat	1,118	16,9	$\frac{Pb(C_2H_3O_2)_2,\ 3\,aq}{2}$	= 189,5 g
Kupfersulfat	1,075	11,6	$\frac{CuSO_4,\ 5\,aq}{2}$	= 124,8 g
Jodkalium	1,120	14,8	KJ	= 166,0 g
Kaliumchromat	1,075	9,0	$\frac{K_2CrO_4}{2}$	= 97,2 g
Ferrocyankalium	1,060	10,0	$\frac{K_4FeCy_6,\ 3\,aq}{4}$	= 105,5 g

---

[9]) $^1/_2$ l Ammoniak ist mit Schwefelwasserstoff durch Einleiten des Gases zu sättigen und hierauf mit $^1/_2$ l Ammoniak (spez. Gew. 0,985) zu vermischen. Die Lösung wird sehr bald unter Bildung von mehrfach Schwefelammonium gelb.

[10]) 80 g käufliches (anderthalb-) Ammoniumcarbonat und $^1/_2$ l Ammoniak (spez. Gew. 0,985) sind zu lösen und mit Wasser auf 1 l zu verdünnen.

[11]) Das Mol. Äquival. ist auf Phosphorsäure reduziert.

Digitized by Google

c) $^1/_2$ normal.

(1 l enthält $^1/_2$ Mol. Äquival. des Salzes in g).

	Gew. %		1 l enthält:
Platinchlorid	9,5	$^1/_2 \frac{Pt Cl_4, 2 H Cl}{2}$	= 102,3 g[12])
Silbernitrat	8,0	$^1/_2 Ag NO_3$	= 85,0 g[13])
Queckfilberchlorid	6,4	$^1/_2 \frac{Hg Cl_2}{2}$	= 67,8 g
Bariumnitrat	6,2	$^1/_2 \frac{Ba (NO_3)_2}{2}$	= 65,2 g

3. Oxydierend und reduzierend wirkende Reagentien.

(1 l = $^1/_2$ O = 8 g Sauerstoff.)

	Gew. %		1 l enthält:
Kaliumbichromat	4,7	$\frac{K_2 Cr_2 O_7}{6}$	= 49,2 g
Natriumhypochlorit	3,7[14])	$\frac{Na ClO}{2}$	= 37,2 g
Kaliumnitrit	4,2	$\frac{K NO_2}{2}$	= 42,5 g
Zinnchlorür	10,5	$\frac{Sn Cl_2, 2 aq}{2}$	= 112,5 g

4. Gesättigte Lösungen.

(= wasser.)

		Gew. %.			
Schwefelwasserstoffwasser	ca.	0,48	H_2S	ca.	$^1/_4$ normal
Barytwasser	"	3,2	$Ba(OH)_2$	"	$^2/_5$ "
Kalkwasser	"	0,7	$Ca(OH)_2$	"	$^1/_{32}$ "
Gypswasser	"	0,20	$CaSO_4$	"	$^1/_{33}$ "
Bromwasser	"	3,2	Br	"	$^2/_5$ "
Jodlösung[15])	"	4,5	J	"	$^2/_3$ "

[12]) ca. 50 g Pt entsprechend.
[13]) ca. 50 g Ag entsprechend.
[14]) Entspricht etwa der vierfachen Menge eines Chlorkalkes mit 25% wirksamem Chlor.
[15]) Löst man 50 g Jod und 75 g Jodkalium in wenig (ca. 50 cc) Wasser und verdünnt hierauf zu einem Liter, so erhält man eine Lösung vom spez. Gew. 1,10, welche 4,5 Gewichtsprocente Jod enthält und mit gesättigtem Bromwasser gleichwertig ist.

Digitized by Google

Verarbeitung einiger Rückstände.

1. Platinrückstände.

Das aufbewahrte Kaliumplatinchlorid sowie das aus den Waschwässern durch Chlorammonium als Ammoniumplatinchlorid gefällte und abfiltrierte Platin wird mit ungefähr derselben Menge Oxalsäure gut und innig unter Anfeuchten mit Wasser gemischt und dies Gemenge eingetrocknet. Die trockene Masse glüht man anhaltend in einer Muffel oder einem Porzellantiegel. Das durch die Oxalsäure reduzierte Platin wird hinreichend unter Auskochen mit destilliertem Wasser ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Sodann kocht man mit Wasser, dem ein Drittel Salzsäure[1]) zugefügt ist, hierauf einmal mit reiner Salzsäure, zweimal mit destilliertem Wasser und schließlich bringt man den Platinmohr auf ein Filter, wäscht nochmals aus und trocknet bei Zimmertemperatur.

Der so gereinigte Platinmohr wird in einem Königswasser gelöst, welches aus 5 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure besteht. Man bringt den Platinmohr zuerst mit der Salzsäure in eine geräumige Porzellanschale, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt die Salpetersäure in kleinen Portionen hinzu. Man läßt die Lösung etwas erkalten, filtriert durch schwedisches Filtrierpapier und verdampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so weit, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe zu erstarren anfängt. Darauf setzt man vorsichtig kleine Mengen Salzsäure hinzu, verdampft wieder und wiederholt dies so oft, bis alle Salpetersäure verjagt ist.

Hierauf dampft man noch 2 mal mit destilliertem Wasser ein, um auch die überschüssige Salzsäure zu entfernen.

Nach dem letzten Eindampfen darf sich kein Geruch nach Chlor oder Salzsäure mehr zeigen. Das zu einem rotbraunen, kristallinischen Kuchen erstarrte Platinchlorid löst man in 2 Teilen Wasser und filtriert wieder durch schwedisches Filtrierpapier.

Prüfung: 1 g Platinchlorid muß sich in 10 cc Alkohol absolut klar lösen; 2 g werden stark geglüht, das rückständige Metall mit verdünnter Salpetersäure (5 cc Salpetersäure von 1,20 spez. Gewicht + 20 cc Wasser) auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde digeriert, filtriert, das Filtrat eingedampft und geglüht; es dürfen höchstens 4—5 mg Rückstand verbleiben.

2. Silberrückstände.

Man gießt von dem Gefäße, in welchem die Rückstände sich befinden, die klare überstehende Flüssigkeit möglichst ab und wäscht das Chlorsilber mit warmem Wasser aus. Sodann rührt man es mit Wasser in einer

[1]) Falls Silber in den Rückständen sein sollte, kocht man vorher auch mit Salpetersäure für sich allein aus.

Digitized by Google

Porzellanschale an, setzt überschüssiges reines Alkali zu, erhitzt zum Sieden und trägt von Zeit zu Zeit kleine Stückchen Traubenzucker ein. Das Chlorsilber wird hierdurch zu metallischem Silber reduziert, welches sich als schwere, körnige, graue Masse zu Boden setzt. Man achte darauf, daß die Flüssigkeit stets alkalisch reagiert.

Nach der völligen Reduktion des Chlorsilbers wäscht man durch Dekantieren mit heißem Wasser aus und behandelt eine kleine Menge des erhaltenen Silbers unter Erwärmen mit etwas reiner (chlorfreier) Salpetersäure; wenn hierdurch keine völlige Lösung erzielt wird, sondern noch unlösliches Chlorsilber zurückbleibt, so war die Reduktion eine unvollständige und muß diese durch erneuten Zusatz von Alkali und Traubenzucker zu Ende geführt werden. Das reine, vollkommen ausgewaschene Silber kann man in nicht zu starker Salpetersäure lösen, dann mit Wasser verdünnen und durch Eindampfen in einer Porzellanschale zum Auskryſtallisieren bringen. Das auskryſtallisierte salpetersaure Silber wird durch Umkryſtallisieren gereinigt.

Oder man trocknet das ausgewaschene metallische Silber, wägt es, befeuchtet es mit einer Lösung von Borax und salpetersaurem Kalium (5 % vom Gewichte des Silbers geglühter Borax und 0,5 % salpetersaures Kalium) und trocknet wiederum das Gemenge. Um das so vorbereitete Silber zum Regulus zu schmelzen, bringt man es in kleinen Portionen auf ein Kalksteinstück, in welches man eine kleine Höhlung gemacht hat und schmilzt es hier mittelst des Gebläses. Den Regulus wirft man in eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale, deren Boden mit Fließpapier bedeckt ist (um ein Einschmelzen in das Porzellan zu verhüten). Das Silber wird schließlich mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, getrocknet und so verwahrt oder sofort zu salpetersaurem Silber verarbeitet, indem man es in Salpetersäure löst, die Lösung eindunstet und das salpetersaure Silber auskryſtallisieren läßt.

3. Uranrückstände.

Zur Aufbereitung der Uranrückstände empfiehlt sich das Reichardt'sche Verfahren, welches von Laube[2]) etwas modifiziert.

Die von der Phosphorsäuretitration herrührenden Rückstände werden von der klaren überstehenden Flüssigkeit durch Abhebern zum größten Teil befreit und sodann die aus dem Niederschlag bestehende breiige Masse in einem Topfe durch Einleiten von Wasserdampf oder in einem eisernen Kessel direkt über freiem Feuer zum Sieden erhitzt; alsdann setzt man solange gewöhnliche Kryſtallsoda zu, bis der Niederschlag im wesentlichen gelöst erscheint. Man filtriert von dem ungelöst bleibenden phosphorsauren Eisen- und Thonerde-Niederschlage und fügt zu der erkalteten Flüssigkeit soviel Ätzammon zu, daß sie deutlich darnach riecht, hierauf unter Umrühren so lange von einer aus gleichen Teilen Ammonsulfat und Magnesiumsulfat bestehenden Mischung, bis alle Phosphorsäure als phosphorsaures Ammonmagnesium gefällt ist. Nachdem sich die Flüssigkeit nach etwa

[2]) Zeitschrift f. angew. Chem. 1889. 575.

Digitized by Google

12 Stunden geklärt hat, hebert man dieselbe ab. Den Rückstand wäscht man unter wiederholtem Abgießen mit ammoniakalischem Wasser aus, filtriert die Waschwässer und bringt den Rückstand zuletzt aufs Filter. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden in geräumigen, zur Hälfte damit angefüllten Töpfen mit Salz- oder Schwefelsäure neutralisiert und durch Kochen von gelöster Kohlensäure vollständig befreit. Man fällt siedend heiß das Uran mit Ätzammon als Uranoxydammon. Der Niederschlag läßt sich anfangs mit heißem Wasser durch Dekantieren leicht auswaschen, später muß man dem Waschwasser eine geringe Menge eines Ammonsalzes zufügen, weil sich derselbe sonst nicht vollständig absetzt.

Nach beendetem Auswaschen kann der Niederschlag, falls man Urannitrat zu erhalten wünscht, in einem Überschuß von Salpetersäure gelöst werden. Aus der durch Eindampfen concentrierten Lösung scheiden sich Krystalle aus, welche man auf einem Trichter sammelt und mit wenig kaltem Wasser deckt. Das so erhaltene Salz ist chemisch rein, enthält vielleicht Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Ammoniak. Das Ammon und andere Verunreinigungen befinden sich in der Mutterlauge, die man am besten bis zur nächsten Aufbereitung aufbewahrt.

4. Molybdänrückstände.

P. Wagner[3]) verfährt folgender Weise:

Die sauren Molybdänflüssigkeiten werden für sich in Flaschen aufbewahrt, ebenso die ammoniakalischen Filtrate. Bei der Aufarbeitung wird die saure, klar abgeheberte Flüssigkeit in einer großen Porzellanschale auf dem Wasserbade ziemlich stark (etwa 10 l ursprüngliche Flüssigkeit auf etwa $1^1/_2$ l) eingedampft. Dabei scheidet sich fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit in Form einer festen, der Porzellanschale anhaftenden Kruste ab. (Es darf nicht über freiem Feuer oder im Sandbade eingedampft werden, weil die Schale durch die Krustenbildung zerspringt.) Man läßt die Porzellanschale etwas erkalten, beseitigt die Mutterlauge, spült die Molybdänsäurekruste mit etwas Wasser ab, welches man in die Aufbewahrungsflasche zurückgießt, setzt die Schale wieder auf das Wasserbad und fügt die ammoniakalische Flüssigkeit hinzu, in welcher sich die Molybdänsäurekruste alsbald auflöst. Man läßt abdampfen, bis schließlich sämtliche ammoniakalische Flüssigkeit in die Schale gebracht und in demselben Verhältnis wie oben eingedampft worden ist; es wird heiß durch ein Faltenfilter in eine andere Schale filtriert und einige Tage kalt stehen gelassen.

Die Mutterlauge trennt man sodann von dem auskrystallisierten molybdänsauren Ammon, spült die Krystalle mit etwas Wasser ab, das man zur Mutterlauge fügt, und reinigt das Salz durch Umkrystallisieren.

Die Mutterlauge engt man bis auf $^1/_2$ l ein, läßt auskrystallisieren, gießt die zweite Mutterlauge fort, läßt die ausgeschiedene Krystallmasse trocknen und löst sie bei der nächsten Verarbeitung der Molybdänrückstände in der Krystallisationslauge wieder auf.

[3]) P. Wagner, Lehrbuch der Düngerfabrikation 1877 S. 192.

Digitized by Google

Tabelle Ia

zur Berechnung der Kohlensäure für den Scheibler'schen Apparat.

Die Zahlen geben das Gewicht von 1 cc Kohlensäure in Tausendtel Milligramm an.

Barometer mm	742	744,5	747	749	751	753,5	756	758	760	762,5	765	767	769	771	774
Barometer Pariser Zoll und Linien	5‴	6‴	7‴	8‴	9‴	10‴	11‴	28″	1‴	2‴	3‴	4‴	5‴	6‴	7‴
Thermometer Celsius 28°	1778	1784	1791	1797	1804	1810	1817	1823	1828	1833	1837	1842	1847	1852	1856
27	1784	1790	1797	1803	1810	1816	1823	1829	1834	1839	1843	1848	1853	1858	1863
26	1791	1797	1803	1809	1816	1822	1829	1835	1840	1845	1849	1854	1859	1864	1869
25	1797	1803	1810	1816	1823	1829	1836	1842	1847	1852	1856	1861	1866	1871	1876
24	1803	1809	1816	1822	1829	1835	1842	1848	1853	1858	1862	1867	1872	1877	1882
23	1809	1815	1822	1828	1835	1841	1848	1854	1859	1864	1868	1873	1878	1883	1888
22	1815	1821	1828	1834	1841	1847	1854	1860	1865	1870	1875	1880	1885	1890	1895
21	1822	1828	1835	1841	1848	1854	1861	1867	1872	1877	1882	1887	1892	1897	1902
20	1828	1834	1841	1847	1854	1860	1867	1873	1878	1883	1888	1893	1898	1903	1908
19	1834	1840	1847	1853	1860	1866	1873	1879	1884	1889	1894	1899	1904	1909	1914
18	1840	1846	1853	1859	1866	1872	1879	1885	1890	1895	1900	1905	1910	1915	1920
17	1846	1853	1860	1866	1873	1879	1886	1892	1897	1902	1907	1912	1917	1922	1927
16	1853	1860	1866	1873	1879	1886	1892	1898	1903	1908	1913	1918	1923	1928	1933
15	1859	1866	1872	1879	1886	1892	1899	1905	1910	1915	1920	1925	1930	1935	1940
14	1865	1872	1878	1885	1892	1899	1906	1912	1917	1922	1927	1932	1937	1942	1947
13	1872	1878	1885	1892	1899	1906	1913	1919	1924	1929	1934	1939	1944	1949	1954
12	1878	1885	1892	1899	1906	1912	1919	1925	1930	1935	1940	1945	1950	1955	1960
11	1885	1892	1899	1906	1913	1919	1926	1932	1937	1942	1947	1952	1957	1962	1967
10	1892	1899	1906	1913	1920	1926	1933	1939	1944	1949	1954	1959	1964	1969	1974

Tabelle Ib

zur Berechnung der mit dem Scheibler'schen Apparate gefundenen cc Kohlensäure auf kohlensaures Calcium.

Die Zahlen drücken Tausendtel Milligramm aus.

Barometer mm	742	744,5	747	749	751	753,5	756	758	760	762,5	765	767	769	771	774
Barometer Pariser Zoll und Linien	5‴	6‴	7‴	8‴	9‴	10‴	11‴	28″	1‴	2‴	3‴	4‴	5‴	6‴	7‴
Thermometer Celsius 28°	4041	4056	4070	4085	4099	4114	4128	4143	4155	4166	4177	4187	4197	4208	4218
27	4055	4070	4085	4099	4114	4129	4143	4158	4169	4179	4190	4200	4211	4222	4232
26	4069	4084	4099	4114	4129	4144	4158	4172	4183	4193	4204	4214	4225	4236	4247
25	4083	4098	4113	4128	4143	4158	4172	4186	4197	4208	4219	4230	4241	4252	4262
24	4097	4112	4127	4142	4157	4172	4186	4200	4211	4222	4233	4244	4255	4266	4277
23	4111	4126	4141	4156	4171	4186	4200	4214	4226	4237	4248	4259	4270	4281	4292
22	4125	4140	4155	4170	4185	4200	4214	4228	4240	4252	4263	4274	4285	4296	4307
21	4139	4154	4169	4184	4199	4214	4229	4243	4255	4267	4279	4290	4301	4312	4322
20	4153	4169	4184	4199	4214	4229	4243	4257	4269	4281	4292	4303	4314	4325	4336
19	4168	4183	4198	4213	4228	4243	4258	4272	4284	4296	4307	4318	4329	4340	4351
18	4182	4198	4213	4228	4243	4258	4272	4286	4298	4310	4321	4332	4343	4354	4365
17	4197	4212	4227	4242	4257	4272	4286	4300	4312	4324	4335	4346	4357	4368	4379
16	4211	4226	4241	4256	4271	4286	4300	4314	4326	4338	4349	4360	4371	4382	4393
15	4225	4241	4256	4271	4286	4301	4315	4329	4341	4353	4364	4375	4386	4397	4408
14	4240	4256	4271	4286	4301	4316	4331	4345	4357	4368	4379	4390	4401	4412	4423
13	4255	4271	4286	4301	4316	4331	4346	4361	4373	4384	4395	4406	4417	4428	4439
12	4270	4286	4301	4316	4331	4346	4361	4376	4388	4399	4410	4421	4432	4443	4454
11	4285	4301	4316	4331	4346	4361	4376	4391	4403	4415	4426	4437	4448	4459	4470
10	4300	4316	4332	4348	4364	4378	4394	4407	4419	4430	4441	4453	4464	4475	4486

Digitized by Google

Tabelle II.

1. Dietrich's Tabelle für die

in 60 cc Entwickelungsflüssigkeit (50 cc Brom-Natronlauge und 100 cc Wasser) bei einem
bei einer Entwickelung

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Absorbiert	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Absorbiert	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
Absorbiert	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53	1,56	1,58
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87
Absorbiert	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21

2. Dietrich's Tabelle für die Gewichte

in Milligramm bei einem Drucke 720—770 Millimeter

Temp. n. Celsius	Millimeter												
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1,13380	1,13699	1,14018	1,14337	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17208
11	1,12881	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16696
12	1,12376	1,12293	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14493	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	1,16177
13	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15663
14	1,11360	1,11684	1,11990	1,12313	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1 14201	1,14515	1,14830	1,15145
15	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14620
16	1,10346	1,10058	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,14095
17	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	0,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562
18	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11775	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025
19	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11757	1,11866	1,12175	1,12484
20	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10024	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11943
21	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393
22	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839
23	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09966	1,09971	1,10276
24	1,06061	1,06365	1,06669	1,06978	1,07277	1,07581	1,07858	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,09708
25	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,09134

Digitized by Google

Tabelle II.

Absorption des Stickgases

spezifischen Gewicht der Lauge von 1,1 und einer Stärke, daß 500 cc 200 mg entsprechen, von 1 bis 100 cc Gas.

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
0,98	1,01	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
1,61	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
2,23	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

eines Cubikcentimeters Stickstoff

Quecksilber und bei den Temperaturen von 10—25° Celsius.

Millimeter													Temp. n. Celsius
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
1,17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,21717	1,21036	1,21355	10°
1,17014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829	11
1,16433	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294	12
1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768	13
1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234	14
1,14933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694	15
1,14407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156	16
1,13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608	17
1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056	18
1,12794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504	19
1,12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948	20
1,11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385	21
1,11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818	22
1,10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241	23
1,10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659	24
1,09437	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073	25

Digitized by Google

Tabelle III.

Bestimmung des Traubenzuckers (Dextrose) nach F. Allihn (vergl. S. 230)[1]).

Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg
10	6,1	56	28,8	102	51,9	148	75,5	194	99,4
11	6,6	57	29,3	103	52,4	149	76,0	195	100,0
12	7,1	58	29,8	104	52,9	150	76,5	196	100,5
13	7,6	59	30,3	105	53,5	151	77,0	197	101,0
14	8,1	60	30,8	106	54,0	152	77,5	198	101,5
15	8,6	61	31,3	107	54,5	153	78,1	199	102,0
16	9,0	62	31,8	108	55,0	154	78,6	200	102,6
17	9,5	63	32,3	109	55,5	155	79,1	201	103,2
18	10,0	64	32,8	110	56,0	156	79,6	202	103,7
19	10,5	65	33,3	111	56,5	157	80,1	203	104,2
20	11,0	66	33,8	112	57,0	158	80,7	204	104.7
21	11,5	67	34,3	113	57,5	159	81,2	205	105,3
22	12,0	68	34,8	114	58,0	160	81,7	206	105,8
23	12,5	69	35,3	115	58,6	161	82,2	207	106,3
24	13,0	70	35,8	116	59,1	162	82,7	208	106,8
25	13,5	71	36,3	117	59,6	163	83,3	209	107,4
26	14,0	72	36,8	118	60,1	164	83,8	210	107,9
27	14,5	73	37,3	119	60,6	165	84,3	211	108,4
28	15,0	74	37,8	120	61,1	166	84,8	212	109,0
29	15,5	75	38,3	121	61,6	167	85,3	213	109,5
30	16,0	76	38,8	122	62,1	168	85,9	214	110,0
31	16,5	77	39,3	123	62,6	169	86,4	215	110,6
32	17,0	78	39,8	124	63,1	170	86,9	216	111,1
33	17,5	79	40,3	125	63,7	171	87,4	217	111,6
34	18,0	80	40,8	126	64,2	172	87,9	218	112,1
35	18,5	81	41,3	127	64,7	173	88,5	219	112,7
36	18,9	82	41,8	128	65,2	174	89,0	220	113,2
37	19,4	83	42,3	129	65,7	175	89,5	221	113,7
38	19,9	84	42,8	130	66,2	176	90,0	222	114,3
39	20,4	85	43,4	131	66,7	177	90,5	223	114,8
40	20,9	86	43,9	132	67,2	178	91,1	224	115,3
41	21,4	87	44,4	133	67,7	179	91,6	225	115,9
42	21,9	88	44,9	134	68,2	180	92,1	226	116,4
43	22,4	89	45,4	135	68,8	181	92,6	227	116,9
44	22,9	90	45,9	136	69,3	182	93,1	228	117,4
45	23,4	91	46,4	137	69,8	183	93,7	229	118,0
46	23,9	92	46,9	138	70,3	184	94,2	230	118,5
47	24,4	93	47,4	139	70,8	185	94,7	231	119,0
48	24,9	94	47,9	140	71,3	186	95,2	232	119,6
49	25,4	95	48,4	141	71,8	187	95,7	233	120,1
50	25,9	96	48,9	142	72,3	188	96,3	234	120,7
51	26,4	97	49,4	143	72,9	189	96,8	235	121,2
52	26,9	98	49,9	144	73,4	190	97,3	236	121,7
53	27,4	99	50,4	145	73,9	191	97,8	237	122,3
54	27,9	100	50,9	146	74,4	192	98,4	238	122,8
55	28,4	101	51,4	147	74,9	193	98,9	239	123,4

[1]) Diese und die 4 folgenden Tabellen sind entnommen: E. Wein: Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten: Stuttgart 1888.

Digitized by Google

Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg	Kupfer mg	Dextrose mg
240	123,9	285	148,3	330	173,1	375	198,6	420	224,5
241	124,4	286	148,8	331	173,7	376	199,1	421	225,1
242	125,0	287	149,4	332	174,2	377	199,7	422	225,7
243	125,5	288	149,9	333	174,8	378	200,3	423	226,3
244	126,0	289	150,5	334	175,3	379	200,8	424	226,9
245	126,6	290	151,0	335	175,9	380	201,4	425	227,5
246	127,1	291	151,6	336	176,5	381	202,0	426	228,0
247	127,6	292	152,1	337	177,0	382	202,5	427	228,6
248	128,1	293	152,7	338	177,6	383	203,1	428	229,2
249	128,7	294	153,2	339	178,1	384	203,7	429	229,8
250	129,2	295	153,8	340	178,7	385	204,3	430	230,4
251	129,7	296	154,3	341	179,3	386	204,8	431	231,0
252	130,3	297	154,9	342	179,8	387	205,4	432	231,6
253	130,8	298	155,4	343	180,4	388	206,0	433	232,2
254	131,4	299	156,0	344	180,9	389	206,5	434	232,8
255	131,9	300	156,5	345	181,5	390	207,1	435	233,4
256	132,4	301	157,1	346	182,1	391	207,7	436	233,9
257	133,0	302	157,6	347	182,6	392	208,3	437	234,5
258	133,5	303	158,2	348	183,2	393	208,8	438	235,1
259	134,1	304	158,7	349	183,7	394	209,4	439	235,7
260	134,6	305	159,3	350	184,3	395	210,0	440	236,3
261	135,1	306	159,8	351	184,9	396	210,6	441	236,9
262	135,7	307	160,4	352	185,4	397	211,2	442	237,5
263	136,2	308	160,9	353	186,0	398	211,7	443	238,1
264	136,8	309	161,5	354	186,6	399	212,3	444	238,7
265	137,3	310	162,0	355	187,2	400	212,9	445	239,3
266	137,8	311	162,6	356	187,7	401	213,5	446	239,8
267	138,4	312	163,1	357	188,3	402	214,1	447	240,4
268	138,9	313	163,7	358	188,9	403	214,6	448	241,0
269	139,5	314	164,2	359	189,4	404	215,2	449	241,6
270	140,0	315	164,8	360	190,0	405	215,8	450	242,2
271	140,6	316	165,3	361	190,6	406	216,4	451	242,8
272	141,1	317	165,9	362	191,1	407	217,0	452	243,4
273	141,7	318	166,4	363	191,7	408	217,5	453	244,0
274	142,2	319	167,0	364	192,3	409	218,1	454	244,6
275	142,8	320	167,5	365	192,9	410	218,7	455	245,2
276	143,3	321	168,1	366	193,4	411	219,3	456	245,7
277	143,9	322	168,6	367	194,0	412	219,9	457	246,3
278	144,4	323	169,2	368	194,6	413	220,4	458	246,9
279	145,0	324	169,7	369	195,1	414	221,0	459	247,5
280	145,5	325	170,3	370	195,7	415	221,6	460	248,1
281	146,1	326	170,9	371	196,3	416	222,2	461	248,7
282	146,6	327	171,4	372	196,8	417	222,8	462	249,3
283	147,2	328	172,0	373	197,4	418	223,3	463	249,9
284	147,7	329	172,5	374	198,0	419	223,9		

Digitized by Google

Tabelle IV.

Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meißl (vergl. S. 230).

Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg	Kupfer mg	Invertzucker mg
90	46,9	139	72,9	188	99,5	237	127,2	286	155,5	335	184,7	383	214,3
91	47,4	140	73,5	189	100,1	238	127,8	287	156,1	336	185,4	384	214,9
92	47,9	141	74,0	190	100,6	239	128,3	288	156,7	337	186,0	385	215,5
93	48,4	142	74,5	191	101,2	240	128,9	289	157,2	338	186,6	386	216,1
94	48,9	143	75,1	192	101,7	241	129,5	290	157,8	339	187,2	387	216,8
95	49,5	144	75,6	193	102,3	242	130,0	291	158,4	340	187,8	388	217,4
96	50,0	145	76,1	194	102,9	243	130,6	292	159,0	341	188,4	389	218,0
97	50,5	146	76,7	195	103,4	244	131,2	293	159,6	342	189,0	390	218,7
98	51,1	147	77,2	196	104,0	245	131,8	294	160,2	343	189,6	391	219,3
99	51,6	148	77,8	197	104,6	246	132,3	295	160,8	344	190,2	392	219,9
100	52,1	149	78,3	198	105,1	247	132,9	296	161,4	345	190,8	393	220,5
101	52,7	150	78,9	199	105,7	248	133,5	297	162,0	346	191,4	394	221,2
102	53,2	151	79,4	200	106,3	249	134,1	298	162,6	347	192,0	395	221,8
103	53,7	152	80,0	201	106,8	250	134,6	299	163,2	348	192,6	396	222,4
104	54,3	153	80,5	202	107,4	251	135,2	300	163,8	349	193,2	397	223,1
105	54,8	154	81,0	203	107,9	252	135,8	301	164,4	350	193,8	398	223,7
106	55,3	155	81,6	204	108,5	253	136,3	302	165,0	351	194,4	399	224,3
107	55,9	156	82,1	205	109,1	254	136,9	303	165,6	352	195,0	400	224,9
108	56,4	157	82,7	206	109,6	255	137,5	304	166,2	353	195,6	401	225,7
109	56,9	158	83,2	207	110,2	256	138,1	305	166,8	354	196,2	402	226,4
110	57,5	159	83,8	208	110,8	257	138,6	306	167,3	355	196,8	403	227,1
111	58,0	160	84,3	209	111,3	258	139,2	307	167,9	356	197,4	404	227,8
112	58,5	161	84,8	210	111,9	259	139,8	308	168,5	357	198,0	405	228,6
113	59,1	162	85,4	211	112,5	260	140,4	309	169,1	358	198,6	406	229,3
114	59,6	163	85,9	212	113,0	261	140,9	310	169,7	359	199,2	407	230,0
115	60,1	164	86,5	213	113,6	262	141,5	311	170,3	360	199,8	408	230,7
116	60,7	165	87,0	214	114,2	263	142,1	312	170,9	361	200,4	409	231,4
117	61,2	166	87,6	215	114,7	264	142,7	313	171,5	362	201,1	410	232,1
118	61,7	167	88,1	216	115,3	265	143,2	314	172,1	363	201,7	411	232,8
119	62,3	168	88,6	217	115,8	266	143,8	315	172,7	364	202,3	412	233,5
120	62,8	169	89,2	218	116,4	267	144,4	316	173,3	365	203,0	413	234,3
121	63,3	170	89,7	219	117,0	268	144,9	317	173,9	366	203,6	414	235,0
122	63,9	171	90,3	220	117,5	269	145,5	318	174,5	367	204,2	415	235,7
123	64,4	172	90,8	221	118,1	270	146,1	319	175,1	368	204,8	416	236,4
124	64,9	173	91,4	222	118,7	271	146,7	320	175,6	369	205,5	417	237,1
125	65,5	174	91,9	223	119,2	272	147,2	321	176,2	370	206,1	418	237,8
126	66,0	175	92,4	224	119,8	273	147,8	322	176,8	371	206,7	419	238,5
127	66,5	176	93,0	225	120,4	274	148,4	323	177,4	372	207,3	420	239,2
128	67,1	177	93,5	226	120,9	275	149,0	324	178,0	373	208,0	421	239,9
129	67,6	178	94,1	227	121,5	276	149,5	325	178,6	374	208,6	422	240,6
130	68,1	179	94,6	228	122,1	277	150,1	326	179,2	375	209,2	423	241,3
131	68,7	180	95,2	229	122,6	278	150,7	327	179,8	376	209,9	424	242,0
132	69,2	181	95,7	230	123,2	279	151,3	328	180,4	377	210,5	425	242,7
133	69,7	182	96,2	231	123,6	280	151,9	329	181,0	378	211,1	426	243,4
134	70,3	183	96,8	232	124,3	281	152,5	330	181,6	379	211,7	427	244,1
135	70,8	184	97,3	233	124,9	282	153,1	331	182,2	380	212,4	428	244,9
136	71,3	185	97,8	234	125,5	283	153,7	332	182,8	381	213,0	429	245,6
137	71,9	186	98,4	235	126,0	284	154,3	333	183,5	382	213,6	430	246,3
138	72,4	187	99,0	236	126,6	285	154,9	334	184,1				

Digitized by Google

Tabelle V.

Bestimmung der Maltose nach E. Wein (vergl. S. 230).

Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg	Kupfer mg	Maltose mg
30	25,3	85	73,2	139	121,5	193	169,8	247	218,1
31	26,1	86	74,1	140	122,4	194	170,7	248	219,0
32	27,0	87	75,0	141	123,3	195	171,6	249	219,9
33	27,9	88	75,9	142	124,2	196	172,5	250	220,8
34	28,7	89	76,8	143	125,1	197	173,4	251	221,7
35	29,6	90	77,7	144	126,0	198	174,3	252	222,6
36	30,5	91	78,6	145	126,9	199	175,2	253	223,5
37	31,3	92	79,5	146	127,8	200	176,1	254	224,4
38	32,2	93	80,3	147	128,7	201	177,0	255	225,3
39	33,1	94	81,2	148	129,6	202	177,9	256	226,2
40	33,9	95	82,1	149	130,5	203	178,7	257	227,1
41	34,8	96	83,0	150	131,4	204	179,6	258	228,0
42	35,7	97	83,9	151	132,3	205	180,5	259	228,9
43	36,5	98	84,8	152	133,2	206	181,4	260	229,8
44	37,4	99	85,7	153	134,1	207	182,3	261	230,7
45	38,3	100	86,6	154	135,0	208	183,2	262	231,6
46	39,1	101	87,5	155	135,9	209	184,1	263	232,5
47	40,0	102	88,4	156	136,8	210	185,0	264	233,4
48	40,9	103	89,2	157	137,7	211	185,9	265	234,3
49	41,8	104	90,1	158	138,6	212	186,8	266	235,2
50	42,6	105	91,0	159	139,5	213	187,7	267	236,1
51	43,5	106	91,9	160	140,4	214	188,6	268	237,0
52	44,4	107	92,8	161	141,3	215	189,5	269	237,9
53	45,2	108	93,7	162	142,2	216	190,4	270	238,8
54	46,1	109	94,6	163	143,1	217	191,2	271	239,7
55	47,0	110	95,5	164	144,0	218	192,1	272	240,6
56	47,8	111	96,4	165	144,9	219	193,0	273	241,5
57	48,7	112	97,3	166	145,8	220	193,9	274	242,4
58	49,6	113	98,1	167	146,7	221	194,8	275	243,3
59	50,4	114	99,0	168	147,6	222	195,7	276	244,2
60	51,3	115	99,9	169	148,5	223	196,6	277	245,1
61	52,2	116	100,8	170	149,4	224	197,5	278	246,0
62	53,1	117	101,7	171	150,3	225	198,4	279	246,9
63	53,9	118	102,6	172	151,2	226	199,3	280	247,8
64	54,8	119	103,5	173	152,0	227	200,2	281	248,7
65	55,7	120	104,4	174	152,9	228	201,1	282	249,6
66	56,6	121	105,3	175	153,8	229	202,0	283	250,4
67	57,4	122	106,2	176	154,7	230	202,9	284	251,3
68	58,3	123	107,1	177	155,6	231	203,8	285	252,2
69	59,2	124	108,0	178	156,5	232	204,7	286	253,1
70	60,1	125	108,9	179	157,4	233	205,6	287	254,0
71	61,1	126	109,8	180	158,3	234	206,5	288	254,9
72	61,8	127	110,7	181	159,2	235	207,4	289	255,8
73	62,7	128	111,6	182	160,1	236	208,3	290	256,6
74	63,6	129	112,5	183	160,9	237	209,1	291	257,5
75	64,5	130	113,4	184	161,8	238	210,0	292	258,4
76	65,4	131	114,3	185	162,7	239	210,9	293	259,3
77	66,2	132	115,2	186	163,6	240	211,8	294	260,2
78	67,1	133	116,1	187	164,5	241	212,7	295	261,1
79	68,0	134	117,0	188	165,4	242	213,6	296	262,0
80	68,9	135	117,9	189	166,3	243	214,5	297	262,8
81	69,7	136	118,8	190	167,2	244	215,4	298	263,7
82	70,6	137	119,7	191	168,1	245	216,3	299	264,6
83	71,5	138	120,6	192	169,0	246	217,2	300	265,5
84	72,4								

Digitized by Google

Tabelle VI

zur Bestimmung des Stärkemehls bzw. des Dextrins nach E. Wein

(vergl. S. 230—231).

Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg
10	5,5	56	25,9	102	46,7	148	67,9	194	89,5
11	5,9	57	26,4	103	47,2	149	68,4	195	90,0
12	6,4	58	26,8	104	47,6	150	68,9	196	90,5
13	6,8	59	27,3	105	48,1	151	69,3	197	91,0
14	7,3	60	27,7	106	48,6	152	69,8	198	91,4
15	7,7	61	28,2	107	49,1	153	70,3	199	91,8
16	8,1	62	28,6	108	49,5	154	70,7	200	92,3
17	8,6	63	29,1	109	50,0	155	71,2	201	92,8
18	9,0	64	29,5	110	50,4	156	71,6	202	93,3
19	9,5	65	30,0	111	50,9	157	72,1	203	93,8
20	9,9	66	30,4	112	51,3	158	72,6	204	94,3
21	10,4	67	30,9	113	51,8	159	73,1	205	94,8
22	10,8	68	31,3	114	52,2	160	73,5	206	95,2
23	11,3	69	31,8	115	52,7	161	74,0	207	95,7
24	11,7	70	32,2	116	53,2	162	74,5	208	96,2
25	12,2	71	32,7	117	53,6	163	75,0	209	96,7
26	12,6	72	33,1	118	54,1	164	75,4	210	97,1
27	13,1	73	33,6	119	54,5	165	75,9	211	97,6
28	13,5	74	34,0	120	55,0	166	76,3	212	98,1
29	14,0	75	34,5	121	55,4	167	76,8	213	98,6
30	14,4	76	34,9	122	55,9	168	77,3	214	99,0
31	14,9	77	35,4	123	56,3	169	77,8	215	99,5
32	15,3	78	35,8	124	56,8	170	78,2	216	100,0
33	15,8	79	36,2	125	57,3	171	78,7	217	100,4
34	16,2	80	36,7	126	57,8	172	79,1	218	100,9
35	16,7	81	37,2	127	58,2	173	79,6	219	101,4
36	17,0	82	37,6	128	58,7	174	80,1	220	101,9
37	17,5	83	38,1	129	59,1	175	80,6	221	102,4
38	17,9	84	38,6	130	59,6	176	81,0	222	102,9
39	18,4	85	39,1	131	60,0	177	81,5	223	103,3
40	18,8	86	39,5	132	60,5	178	82,0	224	103,8
41	19,3	87	40,0	133	60,9	179	82,4	225	104,3
42	19,7	88	40,4	134	61,4	180	82,9	226	104,8
43	20,2	89	40,9	135	61,9	181	83,4	227	105,2
44	20,6	90	41,3	136	62,4	182	83,8	228	105,7
45	21,1	91	41,8	137	62,8	183	84,3	229	106,2
46	21,5	92	42,2	138	63,3	184	84,8	230	106,7
47	22,0	93	42,6	139	63,7	185	85,2	231	107,1
48	22,4	94	43,1	140	64,2	186	85,7	232	107,6
49	22,9	95	43,6	141	64,6	187	86,2	233	108,1
50	23,3	96	44,0	142	65,1	188	86,7	234	108,6
51	23,8	97	44,5	143	65,6	189	87,1	235	109,1
52	24,2	98	44,9	144	66,1	190	87,6	236	109,6
53	24,7	99	45,4	145	66,5	191	88,1	237	110,1
54	25,1	100	45,8	146	67,0	192	88,6	238	110,6
55	25,5	101	46,3	147	67,4	193	89,1	239	111,1

Digitized by Google

Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg	Kupfer mg	Stärke oder Dextrin mg
240	111,5	285	133,5	330	155,8	375	178,7	420	202,1
241	112,0	286	134,0	331	156,3	376	179,2	421	202,6
242	112,5	287	134,5	332	156,8	377	179,7	422	203,1
243	113,0	288	135,0	333	157,3	378	180,2	423	203,7
244	113,4	289	135,5	334	157,8	379	180,7	424	204,2
245	113,9	290	135,9	335	158,3	380	181,3	425	204,7
246	114,4	291	136,4	336	158,8	381	181,8	426	205,2
247	114,8	292	136,9	337	159,3	382	182,3	427	205,7
248	115,3	293	137,4	338	159,8	383	182,8	428	206,3
249	115,8	294	137,9	339	160,3	384	183,3	429	206,8
250	116,3	295	138,4	340	160,8	385	183,8	430	207,4
251	116,8	296	138,9	341	161,3	386	184,3	431	207,9
252	117,3	297	139,4	342	161,8	387	184,9	432	208,5
253	117,7	298	139,9	343	162,3	388	185,4	433	209,0
254	118,2	299	140,4	344	162,8	389	185,9	434	209,5
255	118,7	300	140,9	345	163,4	390	186,4	435	210,0
256	119,2	301	141,4	346	163,9	391	186,9	436	210,5
257	119,7	302	141,9	347	164,4	392	187,5	437	211,0
258	120,2	303	142,4	348	164,9	393	188,0	438	211,6
259	120,7	304	142,9	349	165,4	394	188,5	439	212,1
260	121,2	305	143,4	350	165,9	395	189,0	440	212,7
261	121,6	306	143,9	351	166,4	396	189,5	441	213,1
262	122,1	307	144,4	352	166,9	397	190,0	442	213,7
263	122,6	308	144,9	353	167,4	398	190,5	443	214,3
264	123,1	309	145,4	354	167,9	399	191,1	444	214,8
265	123,6	310	145,8	355	168,4	400	191,6	445	215,3
266	124,0	311	146,3	356	168,9	401	192,2	446	215,9
267	124,5	312	146,8	357	169,5	402	192,7	447	216,4
268	124,9	313	147,3	358	170,0	403	193,2	448	216,9
269	125,5	314	147,8	359	170,5	404	193,7	449	217,5
270	126,0	315	148,3	360	171,0	405	194,2	450	218,0
271	126,5	316	148,8	361	171,5	406	194,8	451	218,5
272	127,0	317	149,3	362	172,0	407	195,3	452	219,1
273	127,5	318	149,8	363	172,5	408	195,8	453	219,6
274	128,0	319	150,3	364	173,1	409	196,3	454	220,1
275	128,5	320	150,8	365	173,6	410	196,8	455	220,6
276	129,0	321	151,3	366	174,1	411	197,4	456	221,1
277	129,5	322	151,8	367	174,6	412	197,9	457	221,7
278	130,0	323	152,3	368	175,1	413	198,4	458	222,2
279	130,5	324	152,8	369	175,6	414	198,9	459	222,7
280	131,0	325	153,3	370	176,1	415	199,4	460	223,3
281	131,5	326	153,8	371	176,6	416	200,0	461	223,8
282	132,0	327	154,3	372	177,1	417	200,5	462	224,4
283	132,5	328	154,8	373	177,7	418	201,0	463	224,9
284	133,0	329	155,3	374	178,2	419	201,5		

Digitized by Google

Tabelle VII.

Bestimmung des Milchzuckers nach Fr. Soxhlet (vergl. S. 365).

Kupfer mg	Milchzucker mg	Kupfer mg	Milchzucker mg	Kupfer mg	Milchzucker mg	Kupfer mg	Milchzucker mg	Kupfer mg	Milchzucker mg	Kupfer mg	Milchzucker mg
100	71,6	151	109,6	201	147,7	251	185,5	301	225,2	351	264,7
101	72,4	152	110,3	202	148,5	252	186,3	302	225,9	352	265,5
102	73,1	153	111,1	203	149,2	253	187,1	303	226,7	353	266,3
103	73,8	154	111,9	204	150,0	254	187,9	304	227,5	354	267,2
104	74,6	155	112,6	205	150,7	255	188,7	305	228,3	355	268,0
105	75,3	156	113,4	206	151,5	256	189,4	306	229,1	356	268,8
106	76,1	157	114,1	207	152,2	257	190,2	307	229,8	357	269,6
107	76,8	158	114,9	208	153,0	258	191,0	308	230,6	358	270,4
108	77,6	159	115,6	209	153,7	259	191,8	309	231,4	359	271,2
109	78,3	160	116,4	210	154,5	260	192,5	310	232,2	360	272,1
110	79,0	161	117,1	211	155,2	261	193,3	311	232,9	361	272,9
111	79,8	162	117,9	212	156,0	262	194,1	312	233,7	362	273,7
112	80,5	163	118,6	213	156,7	263	194,9	313	234,5	363	274,5
113	81,3	164	119,4	214	157,5	264	195,7	314	235,3	364	275,3
114	82,0	165	120,2	215	158,2	265	196,4	315	236,1	365	276,2
115	82,7	166	120,9	216	159,0	266	197,2	316	236,8	366	277,1
116	83,5	167	121,7	217	159,7	267	198,0	317	237,6	367	277,9
117	84,2	168	122,4	218	160,4	268	198,8	318	238,4	368	278,8
118	85,0	169	123,2	219	161,2	269	199,5	319	239,2	369	279,6
119	85,7	170	123,9	220	161,9	270	200,3	320	240,0	360	280,5
120	86,4	171	124,7	221	162,7	271	201,1	321	240,7	371	281,4
121	87,2	172	125,5	222	163,4	272	201,9	322	241,5	372	282,2
122	87,9	173	126,2	223	164,2	273	202,7	323	242,3	373	283,1
123	88,7	174	127,0	224	164,9	274	203,5	324	243,1	374	283,9
124	89,4	175	127,8	225	165,7	275	204,3	325	243,9	375	284,8
125	90,1	176	128,5	226	166,4	276	205,1	326	244,6	376	285,7
126	90,9	177	129,3	227	167,2	277	205,9	327	245,4	377	286,5
127	91,6	178	130,1	228	167,9	278	206,7	328	246,2	378	287,4
128	92,4	179	130,8	229	168,6	279	207,5	329	247,0	379	288,2
129	93,1	180	131,6	230	169,4	280	208,3	330	247,7	380	289,1
130	93,8	181	132,4	231	170,1	281	209,1	331	248,5	381	289,9
131	94,6	182	133,1	232	170,7	282	209,9	332	249,2	382	290,8
132	95,3	183	133,9	233	171,6	283	210,7	333	250,0	383	291,7
133	96,1	184	134,7	234	172,4	284	211,5	334	250,8	384	292,5
134	96,9	185	135,4	235	173,1	285	212,3	335	251,6	385	293,4
135	97,6	186	136,2	236	173,9	286	213,1	336	252,5	386	294,2
136	98,3	187	137,0	237	174,6	287	213,9	337	253,3	387	295,1
137	99,1	188	137,3	238	175,4	288	214,7	338	254,1	388	296,0
138	99,8	189	138,5	239	176,2	289	215,5	339	254,9	389	296,8
139	100,5	190	139,3	240	176,9	290	216,3	340	255,7	390	297,7
140	101,3	191	140,0	241	177,7	291	217,1	341	256,5	391	298,5
141	102,0	192	140,8	242	178,5	292	217,9	342	257,4	392	299,4
142	102,8	193	141,6	243	179,3	293	218,7	343	258,2	393	300,3
143	103,5	194	142,3	244	180,1	294	219,5	344	259,0	394	301,1
144	104,3	195	143,1	245	180,8	295	220,3	345	259,8	395	302,0
145	105,1	196	143,9	246	181,6	296	221,1	346	260,6	396	302,8
146	105,8	197	144,6	247	182,4	297	221,9	347	261,4	397	303,7
147	106,6	198	145,4	248	183,2	298	222,7	348	262,3	398	304,6
148	107,3	199	146,2	249	184,0	299	223,5	349	263,1	399	305,4
149	108,1	200	146,9	250	184,8	300	224,4	350	263,9	400	306,3
150	108,8										

Digitized by Google

Tabelle IX.

(Tabelle VIII siehe umstehend.)

Fettbestimmung in der Milch mit Marchand's Lactobutyrometer nach B. Tollens und Fr. Schmidt.

($^1/_{10}$ cc Aetherfettlösung in der kalibrierten Röhre entsprechen Fettprocenten, d. h. pro 100 cc Milch.)

$^1/_{10}$ cc Aetherfettlösung $^1/_{10}$ cc	Entsprechen Fett %	$^1/_{10}$ cc Aetherfettlösung $^1/_{10}$ cc	Entsprechen Fett %	$^1/_{10}$ cc Aetherfettlösung $^1/_{10}$ cc	Entsprechen Fett %
1 Zehntel	1,339	18,5 Zehntel	5,129	36 Zehntel	13,490
1,5	1,441	19	5,306	36,5	13,739
2	1,543	19,5	5,483	37	13,988
2,5	1,645	20	5,660	37,5	14,237
3	1,747	20,5	5,837	38	14,486
3,5	1,849	21	6,020	38,5	14,735
4	1,951	21,5	6,269	39	14,984
4,5	2,053	22	6,518	39,5	15,233
5	2,155	22,5	6,767	40	15,482
5,5	2,257	23	7,016	40,5	15,731
6	2,359	23,5	7,265	41	15,980
6,5	2,461	24	7,514	41,5	16,229
7	2,563	24,5	7,763	42	16,478
7,5	2,665	25	8,012	42,5	16,727
8	2,767	25,5	8,261	43	16,976
8,5	2,869	26	8,510	43,5	17,225
9	2,971	26,5	8,759	44	17,474
9,5	3,073	27	9,008	44,5	17,723
10	3,175	27,5	9,257	45	17,972
10,5	3,277	28	9,506	45,5	18,221
11	3,379	28,5	9,755	46	18,470
11,5	3,481	29	10,004	46,5	18,719
12	3,583	29,5	10,253	47	18,968
12,5	3,685	30	10,502	47,5	19,217
13	3,787	30,5	10,752	48	19,466
13,5	3,889	31	11,000	48,5	19,715
14	3,991	31,5	11,249	49	19,964
14,5	4,093	32	11,498	49,5	20,213
15	4,195	32,5	11,747	50	20,462
15,5	4,297	33	11,996	50,5	20,711
16	4,399	33,5	12,245	51	20,960
16,5	4,501	34	12,494	51,5	21,209
17	4,628	34,5	12,743	52	21,458
17,5	4,792	35	12,992	52,5	21,707
18	4,956	35,5	13,241		

Digitized by Google

Tabelle VIII.

1. Korrektionstabelle der Laktodensimeter-Wärmegrade

Grade der Milchprobe. (Lacto-densimètre.)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
14	12,9	12,9	12,9	13	13	13,1	13,1	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	13,8
15	13,9	13,9	13,9	14	14	14,1	14,1	14,1	14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7	14,8
16	14,9	14,9	14,9	15	15	15,1	15,1	15,1	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	15,8
17	15,9	15,9	15,9	16	16	16,1	16,1	16,1	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	16,8
18	16,9	16,9	16,9	17	17	17,1	17,1	17,1	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8
19	17,8	17,8	17,8	17,9	17,9	18	18,1	18,1	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8
20	18,7	18,7	18,7	18,8	18,8	18,9	19	19	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8
21	19,6	19,6	19,7	19,7	19,7	19,8	19,9	20	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	20,8
22	20,6	20,6	20,7	20,7	20,7	20,8	20,9	21	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8
23	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	22	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	22,8
24	22,4	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,8
25	23,3	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,8	23,9	24	24,2	24,2	24,3	24,5	24,6	24,8
26	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,7	24,8	24,9	25	25,1	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8
27	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,7	25,8	25,9	26	26,1	26,2	26,3	26,5	26,6	26,8
28	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,7	26,8	26,9	27	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8
29	27	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,7	27,8	27,9	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8
30	27,9	28	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7	28,8	29	29,2	29,4	29,6	29,8
31	28,8	28,9	29	29,1	29,2	29,3	29,5	29,6	29,7	29,8	30	30,2	30,4	30,6	30,8
32	29,7	29,8	29,9	30	30,1	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,6	31,8
33	30,6	30,7	30,8	30,9	31	31,2	31,3	31,4	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,6	32,8
34	31,5	31,6	31,7	31,8	31,9	32,1	32,2	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	33,8
35	32,4	32,5	32,6	32,7	32,8	33	33,1	33,2	33,4	33,6	33,8	34	34,2	34,4	34,7

2. Korrektionstabelle der Laktodensimeter-Wärmegrade

Grade der Milchprobe. (Lacto-densimètre.)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
18	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,3	17,3	17,3	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	17,9
19	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,3	18,3	18,3	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	18,9
20	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8	19,9
21	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2	20,3	20,3	20,3	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9
22	21,1	21,1	21,1	21,2	21,2	21,3	21,3	21,3	21,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8	21,9
23	22	22	22	22	22,1	22,2	22,3	22,3	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9
24	22,9	22,9	22,9	22,9	23	23,1	23,2	23,2	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,9
25	23,8	23,8	23,8	23,8	23,9	24	24,1	24,1	24,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6	24,8
26	24,8	24,8	24,8	24,8	24,9	25	25,1	25,1	25,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,8
27	25,8	25,8	25,8	25,8	25,9	26	26,1	26,1	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,8
28	26,8	26,8	26,8	26,8	26,9	27	27,1	27,1	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,8
29	27,8	27,8	27,8	27,8	27,9	28	28,1	28,1	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,8
30	28,7	28,7	28,7	28,7	28,8	28,9	29	29	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	29,8
31	29,7	29,7	29,7	29,7	29,8	29,9	30	30	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8
32	30,7	30,7	30,7	30,7	30,8	30,9	31	31	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6	31,8
33	31,7	31,7	31,7	31,7	31,8	31,9	32	32	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6	32,8
34	32,6	32,6	32,6	32,7	32,8	32,9	32,9	33	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5	33,6	33,8
35	33,5	33,5	33,5	33,6	33,7	33,8	33,8	33,9	34	34,1	34,2	34,3	34,4	34,6	34,8
36	34,4	34,4	34,5	34,6	34,7	34,8	34,8	34,9	35	35,1	35,2	35,3	35,4	35,6	35,8
37	35,3	35,4	35,5	35,6	35,7	35,8	35,8	35,9	36	36,1	36,2	36,3	36,4	36,6	36,8
38	36,2	36,3	36,4	36,5	36,6	36,7	36,8	36,9	37	37,1	37,2	37,3	37,4	37,6	37,8
39	37,1	37,2	37,3	37,4	37,5	37,6	37,7	37,8	37,9	38	38,2	38,3	38,4	38,6	38,8
40	38	38,1	38,2	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	39,1	39,2	39,4	39,6	39,8

grade für ganze (nicht abgerahmte) Milch. **Tabelle VIII.**
der Milch.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
14	14,1	14,2	14,4	14,6	14,8	15	15,2	15,4	15,6	15,8	16	16,2	16,4	16,6	16,8
15	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8	16	16,2	16,4	16,6	16,8	17	17,2	17,4	17,6	17,8
16	16,1	16,3	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9
17	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	20
18	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	21
19	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	22
20	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	23
21	21,2	21,4	21,6	21,8	22	22,2	22,4	22,6	22,8	23	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1
22	22,2	22,4	22,6	22,8	23	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,2
23	23,2	23,4	23,6	23,8	24	24,2	24,4	24,6	24,8	25,1	25,3	25,5	25,7	26	26,3
24	24,2	24,4	24,6	24,8	25	25,2	25,4	25,6	25,8	26,1	26,3	26,5	26,7	27	27,3
25	25,2	25,4	25,6	25,8	26	26,2	26,4	26,6	26,8	27,1	27,3	27,5	27,7	28	28,3
26	26,2	26,4	26,6	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,5
27	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	28,4	28,6	28,8	29	29,3	29,5	29,7	30	30,3	30,6
28	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,4	29,6	29,9	30,1	30,4	30,6	30,8	31,1	31,4	31,7
29	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,5	31,7	31,9	32,2	32,5	32,8
30	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,4	31,6	31,9	32,2	32,5	32,7	33	33,3	33,6	33,9
31	31,2	31,4	31,7	32	32,3	32,5	32,7	33	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	35,1
32	32,2	32,4	32,7	33	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	34,9	35,2	35,5	35,8	36,2
33	33,2	33,4	33,7	34	34,3	34,6	34,9	35,2	35,5	35,8	36	36,3	36,6	36,9	37,3
34	34,2	34,4	34,7	35	35,3	35,6	35,9	36,2	36,5	36,8	37,1	37,4	37,7	38	38,4
35	35,2	35,4	35,7	36	36,3	36,6	36,9	37,2	37,5	37,8	38,1	38,4	38,7	39,1	39,5

grade für abgerahmte (blaue) Milch.
der Milch.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
18	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
19	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
20	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
21	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7
22	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
23	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
24	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
25	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7
26	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27	27,2	27,4	27,6	27,8	28	28,2	28,4	28,6	28,8
27	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
28	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	31
29	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	32
30	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	33
31	31,2	31,4	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
32	32,2	32,4	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	35	35,2
33	33,2	33,4	33,6	33,8	34	34,2	34,4	34,6	34,9	35,2	35,4	35,6	35,8	36,1	36,3
34	34,2	34,4	34,6	34,8	35	35,2	35,4	35,6	35,9	36,2	36,4	36,7	36,9	37,2	37,4
35	35,2	35,4	35,6	35,8	36	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2	37,4	37,7	38	38,3	38,5
36	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1	37,3	37,5	37,7	38	38,3	38,5	38,8	39,1	39,4	39,7
37	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2	38,4	38,6	38,8	39,1	39,4	39,6	39,9	40,2	40,5	40,8
38	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2	39,4	39,7	39,9	40,2	40,5	40,7	41	41,3	41,6	41,9
39	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2	40,4	40,7	41	41,3	41,6	41,8	42,1	42,4	42,7	43
40	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2	41,4	41,7	42	42,3	42,6	42,9	43,2	43,5	43,8	44,1

Tabelle X.

(Tabelle IX siehe Seite 713.)

1. Angebend den Fettgehalt der ganzen Milch in Gew.-Proc. nach dem spez. Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,5° C. nach Soxhlet.

Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %
43	2,07	47,7	2,61	52,3	3,16	56,9	3,74	61,5	4,39
43,1	2,08	47,8	2,62	52,4	3,17	57	3,75	61,6	4,40
43,2	2,09	47,9	2,63	52,5	3,18	57,1	3,76	61,7	4,42
43,3	2,10	48	2,64	52,6	3,20	57,2	3,78	61,8	4,44
43,4	2,11	48,1	2,66	52,7	3,21	57,3	3,80	61,9	4,46
43,5	2,12	48,2	2,67	52,8	3,22	57,4	3,81	62	4,47
43,6	2,13	48,3	2,68	52,9	3,23	57,5	3,82	62,1	4,48
43,7	2,14	48,4	2,70	53	3,25	57,6	3,84	62,2	4,50
43,8	2,16	48,5	2,71	53,1	3,26	57,7	3,85	62,3	4,52
43,9	2,17	48,6	2,72	53,2	3,27	57,8	3,87	62,4	4,53
44	2,18	48,7	2,73	53,3	3,28	57,9	3,88	62,5	4,55
44,1	2,19	48,8	2,74	53,4	3,29	58	3,90	62,6	4,56
44,2	2,20	48,9	2,75	53,5	3,30	58,1	3,91	62,7	4,58
44,3	2,22	49	2,76	53,6	3,31	58,2	3,92	62,8	4,59
44,4	2,23	49,1	2,77	53,7	3,33	58,3	3,93	62,9	4,61
44,5	2,24	49,2	2,78	53,8	3,34	58,4	3,95	63	4,63
44,6	2,25	49,3	2,79	53,9	3,35	58,5	3,96	63,1	4,64
44,7	2,26	49,4	2,80	54	3,37	58,6	3,98	63,2	4,66
44,8	2,27	49,5	2,81	54,1	3,38	58,7	3,99	63,3	4,67
44,9	2,28	49,6	2,83	54,2	3,39	58,8	4,01	63,4	4,69
45	2,30	49,7	2,84	54,3	3,40	58,9	4,02	63,5	4,70
45,1	2,31	49,8	2,86	54,4	3,41	59	4,03	63,6	4,71
45,2	2,32	49,9	2,87	54,5	3,43	59,1	4,04	63,7	4,73
45,3	2,33	50	2,88	54,6	3,45	59,2	4,06	63,8	4,75
45,4	2,34	50,1	2,90	54,7	3,46	59,3	4,07	63,9	4,77
45,5	2,35	50,2	2,91	54,8	3,47	59,4	4,09	64	4,79
45,6	2,36	50,3	2,92	54,9	3,48	59,5	4,11	64,1	4,80
45,7	2,37	50,4	2,93	55	3,49	59,6	4,12	64,2	4,82
45,8	2,38	50,5	2,94	55,1	3,51	59,7	4,14	64,3	4,84
45,9	2,39	50,6	2,96	55,2	3,52	59,8	4,15	64,4	4,85
46	2,40	50,7	2,97	55,3	3,53	59,9	4,16	64,5	4,87
46,1	2,42	50,8	2,98	55,4	3,55	60	4,18	64,6	4,88
46,2	2,43	50,9	2,99	55,5	3,56	60,1	4,19	64,7	4,90
46,3	2,44	51	3,00	55,6	3,57	60,2	4,20	64,8	4,92
46,4	2,45	51,1	3,01	55,7	3,59	60,3	4,21	64,9	4,93
46,5	2,46	51,2	3,03	55,8	3,60	60,4	4,23	65	4,95
46,6	2,47	51,3	3,04	55,9	3,61	60,5	4,24	65,1	4,97
46,7	2,49	51,4	3,05	56	3,63	60,6	4,26	65,2	4,98
46,8	2,50	51,5	3,06	56,1	3,64	60,7	4,27	65,3	5,00
46,9	2,51	51,6	3,08	56,2	3,65	60,8	4,29	65,4	5,02
47	2,52	51,7	3,09	56,3	3,67	60,9	4,30	65,5	5,04
47,1	2,54	51,8	3,10	56,4	3,68	61	4,32	65,6	5,05
47,2	2,55	51,9	3,11	56,5	3,69	61,1	4,33	65,7	5,07
47,3	2,56	52	3,12	56,6	3,71	61,2	4,35	65,8	5,09
47,4	2,57	52,1	3,14	56,7	3,72	61,3	4,36	65,9	5,11
47,5	2,58	52,2	3,15	56,8	3,73	61,4	4,37	66	5,12
47,6	2,60								

Digitized by Google

Tabelle X.

2. Angebend den Fettgehalt der Magermilch in Gew.-Proc. nach dem spez. Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,5° C. nach Soxhlet.

Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %
21,1	0,00	25,5	0,41	29,9	0,82	34,3	1,22	38,7	1,64
21,2	0,01	25,6	0,42	30,0	0,83	34,4	1,23	38,8	1,65
21,3	0,02	25,7	0,43	30,1	0,84	34,5	1,24	38,9	1,66
21,4	0,03	25,8	0,44	30,2	0,85	34,6	1,24	39,0	1,67
21,5	0,04	25,9	0,45	30,3	0,86	34,7	1,25	39,1	1,68
21,6	0,05	26,0	0,46	30,4	0,87	34,8	1,26	39,2	1,69
21,7	0,06	26,1	0,47	30,5	0,88	34,9	1,27	39,3	1,70
21,8	0,07	26,2	0,48	30,6	0,88	35,0	1,28	39,4	1,71
21,9	0,08	26,3	0,49	30,7	0,89	35,1	1,29	39,5	1,72
22,0	0,09	26,4	0,50	30,8	0,90	35,2	1,30	39,6	1,73
22,1	0,10	26,5	0,50	30,9	0,91	35,3	1,31	39,7	1,74
22,2	0,11	26,6	0,51	31,0	0,92	35,4	1,32	39,8	1,75
22,3	0,12	26,7	0,52	31,1	0,93	35,5	1,33	39,9	1,76
22,4	0,13	26,8	0,53	31,2	0,94	35,6	1,33	40,0	1,77
22,5	0,14	26,9	0,54	31,3	0,95	35,7	1,34	40,1	1,78
22,6	0,15	27,0	0,55	31,4	0,95	35,8	1,35	40,2	1,79
22,7	0,16	27,1	0,56	31,5	0,96	35,9	1,36	40,3	1,80
22,8	0,17	27,2	0,57	31,6	0,97	36,0	1,37	40,4	1,81
22,9	0,18	27,3	0,58	31,7	0,98	36,1	1,38	40,5	1,82
23,0	0,19	27,4	0,59	31,8	0,99	36,2	1,39	40,6	1,83
23,1	0,20	27,5	0,60	31,9	1,00	36,3	1,40	40,7	1,84
23,2	0,21	27,6	0,60	32,0	1,01	36,4	1,41	40,8	1,85
23,3	0,22	27,7	0,61	32,1	1,02	36,5	1,42	40,9	1,86
23,4	0,23	27,8	0,62	32,2	1,02	36,6	1,43	41,0	1,87
23,5	0,24	27,9	0,63	32,3	1,04	36,7	1,44	41,1	1,88
23,6	0,25	28,0	0,64	32,4	1,05	36,8	1,45	41,2	1,89
23,7	0,25	28,1	0,65	32,5	1,05	36,9	1,46	41,3	1,90
23,8	0,26	28,2	0,66	32,6	1,06	37,0	1,47	41,4	1,91
23,9	0,27	28,3	0,67	32,7	1,07	37,1	1,48	41,5	1,92
24,0	0,28	28,4	0,68	32,8	1,08	37,2	1,49	41,6	1,93
24,1	0,29	28,5	0,69	32,9	1,09	37,3	1,50	41,7	1,94
24,2	0,30	28,6	0,70	33,0	1,10	37,4	1,51	41,8	1,95
24,3	0,30	28,7	0,71	33,1	1,11	37,5	1,52	41,9	1,96
24,4	0,31	28,8	0,72	33,2	1,12	37,6	1,53	42,0	1,97
24,5	0,32	28,9	0,73	33,3	1,13	37,7	1,54	42,1	1,98
24,6	0,33	29,0	0,74	33,4	1,14	37,8	1,55	42,2	1,99
24,7	0,34	29,1	0,75	33,5	1,15	37,9	1,56	42,3	2,00
24,8	0,35	29,2	0,76	33,6	1,15	38,0	1,57	42,4	2,01
24,9	0,36	29,3	0,77	33,7	1,16	38,1	1,58	42,5	2,02
25,0	0,37	29,4	0,78	33,8	1,17	38,2	1,59	42,6	2,03
25,1	0,38	29,5	0,79	33,9	1,18	38,3	1,60	42,7	2,04
25,2	0,39	29,6	0,80	34,0	1,19	38,4	1,61	42,8	2,05
25,3	0,40	29,7	0,80	34,1	1,20	38,5	1,62	42,9	2,06
25,4	0,40	29,8	0,81	34,2	1,21	38,6	1,63	43,0	2,07

Digitized by Google

Tabelle XI.

Reduktion der spezifischen Gewichte auf Saccharometer-Procente nach Balling.

Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent
1,0000	0,000	1,0048	1,200	1,0096	2,400	1,0144	3,600
1,0001	0,025	1,0049	1,225	1,0097	2,425	1,0145	3,625
1,0002	0,050	1,0050	1,250	1,0098	2,450	1,0146	3,650
1,0003	0,075	1,0051	1,275	1,0099	2,475	1,0147	3,675
1,0004	0,100	1,0052	1,300	1,0100	2,500	1,0148	3,700
1,0005	0,125	1,0053	1,325	1,0101	2,525	1,0149	3,725
1,0006	0,150	1,0054	1,350	1,0102	2,550	1,0150	3,750
1,0007	0,175	1,0055	1,375	1,0103	2,575	1,0151	3,775
1,0008	0,200	1,0056	1,400	1,0104	2,600	1,0152	3,800
1,0009	0,225	1,0057	1,425	1,0105	2,625	1,0153	3,825
1,0010	0,250	1,0058	1,450	1,0106	2,650	1,0154	3,850
1,0011	0,275	1,0059	1,475	1,0107	2,675	1,0155	3,875
1,0012	0,300	1,0060	1,500	1,0108	2,700	1,0156	3,900
1,0013	0,325	1,0061	1,525	1,0109	2,725	1,0157	3,925
1,0014	0,350	1,0062	1,550	1,0110	2,750	1,0158	3,950
1,0015	0,375	1,0063	1,575	1,0111	2,775	1,0159	3,975
1,0016	0,400	1,0064	1,600	1,0112	2,800	1,0160	4,000
1,0017	0,425	1,0065	1,625	1,0113	2,825	1,0161	4,025
1,0018	0,450	1,0066	1,650	1,0114	2,850	1,0162	4,050
1,0019	0,475	1,0067	1,675	1,0115	2,875	1,0163	4,075
1,0020	0,500	1,0068	1,700	1,0116	2,900	1,0164	4,100
1,0021	0,525	1,0069	1,725	1,0117	2,925	1,0165	4,125
1,0022	0,550	1,0070	1,750	1,0118	2,950	1,0166	4,150
1,0023	0,575	1,0071	1,775	1,0119	2,975	1,0167	4,175
1,0024	0,600	1,0072	1,800	1,0120	3,000	1,0168	4,200
1,0025	0,625	1,0073	1,825	1,0121	3,025	1,0169	4,225
1,0026	0,650	1,0074	1,850	1,0122	3,050	1,0170	4,250
1,0027	0,675	1,0075	1,875	1,0123	3,075	1,0171	4,275
1,0028	0,700	1,0076	1,900	1,0124	3,100	1,0172	4,300
1,0029	0,725	1,0077	1,925	1,0125	3,125	1,0173	4,325
1,0030	0,750	1,0078	1,950	1,0126	3,150	1,0174	4,350
1,0031	0,775	1,0079	1,975	1,0127	3,175	1,0175	4,375
1,0032	0,800	1,0080	2,000	1,0128	3,200	1,0176	4,400
1,0033	0,825	1,0081	2,025	1,0129	3,225	1,0177	4,425
1,0034	0,850	1,0082	2,050	1,0130	3,250	1,0178	4,450
1,0035	0,875	1,0083	2,075	1,0131	3,275	1,0179	4,475
1,0036	0,900	1,0084	2,100	1,0132	3,300	1,0180	4,500
1,0037	0,925	1,0085	2,125	1,0133	3,325	1,0181	4,525
1,0038	0,950	1,0086	2,150	1,0134	3,350	1,0182	4,550
1,0039	0,975	1,0087	2,175	1,0135	3,375	1,0183	4,575
1,0040	1,000	1,0088	2,200	1,0136	3,400	1,0184	4,600
1,0041	1,025	1,0089	2,225	1,0137	3,425	1,0185	4,625
1,0042	1,050	1,0090	2,250	1,0138	3,450	1,0186	4,650
1,0043	1,075	1,0091	2,275	1,0139	3,475	1,0187	4,675
1,0044	1,100	1,0092	2,300	1,0140	3,500	1,0188	4,700
1,0045	1,125	1,0093	2,325	1,0141	3,525	1,0189	4,725
1,0046	1,150	1,0094	2,350	1,0142	3,550	1,0190	4,750
1,0047	1,175	1,0095	2,375	1,0143	3,575	1,0191	4,775

Digitized by Google

Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent
1,0192	4,800	1,0243	6,073	1,0294	7,316	1,0345	8,560
1,0193	4,825	1,0244	6,097	1,0295	7,341	1,0346	8,584
1,0194	4,850	1,0245	6,122	1,0296	7,365	1,0347	8,609
1,0195	4,875	1,0246	6,146	1,0297	7,389	1,0348	8,633
1,0196	4,900	1,0247	6,170	1,0298	7,413	1,0349	8,657
1,0197	4,925	1,0248	6,195	1,0299	7,438	1,0350	8,681
1,0198	4,950	1,0249	6,219	1,0300	7,463	1,0351	8,706
1,0199	4,975	1,0250	6,244	1,0301	7,488	1,0352	8,731
1,0200	5,000	1,0251	6,268	1,0302	7,512	1,0353	8,756
1,0201	5,025	1,0252	6,292	1,0303	7,536	1,0354	8,786
1,0202	5,050	1,0253	6,316	1,0304	7,560	1,0355	8,804
1,0203	5,075	1,0254	6,341	1,0305	7,584	1,0356	8,828
1,0204	5,100	1,0255	6,365	1,0306	7,609	1,0357	8,853
1,0205	5,125	1,0256	6,389	1,0307	7,633	1,0358	8,877
1,0206	5,150	1,0257	6,413	1,0308	7,657	1,0359	8,901
1,0207	5,175	1,0258	6,438	1,0309	7,681	1,0360	8,925
1,0208	5,200	1,0259	6,463	1,0310	7,706	1,0361	8,950
1,0209	5,225	1,0260	6,488	1,0311	7,731	1,0362	8,975
1,0210	5,250	1,0261	6,512	1,0312	7,756	1,0363	9,000
1,0211	5,275	1,0262	6,536	1,0313	7,780	1,0364	9,024
1,0212	5,300	1,0263	6,560	1,0314	7,804	1,0365	9,048
1,0213	5,325	1,0264	6,584	1,0315	7,828	1,0366	9,073
1,0214	5,350	1,0265	6,609	1,0316	7,853	1,0367	9,097
1,0215	5,375	1,0266	6,633	1,0317	7,877	1,0368	9,122
1,0216	5,400	1,0267	6,657	1,0318	7,901	1,0369	9,146
1,0217	5,425	1,0268	6,681	1,0319	7,925	1,0370	9,170
1,0218	5,450	1,0269	6,706	1,0320	7,950	1,0371	9,195
1,0219	5,475	1,0270	6,731	1,0321	7,975	1,0372	9,219
1,0220	5,500	1,0271	6,756	1,0322	8,000	1,0373	9,244
1,0221	5,525	1,0272	6,780	1,0323	8,024	1,0374	9,268
1,0222	5,550	1,0273	6,804	1,0324	8,048	1,0375	9,292
1,0223	5,575	1,0274	6,828	1,0325	8,073	1,0376	9,316
1,0224	5,600	1,0275	6,853	1,0326	8,097	1,0377	9,341
1,0225	5,625	1,0276	6,877	1,0327	8,122	1,0378	9,365
1,0226	5,650	1,0277	6,901	1,0328	8,146	1,0379	9,389
1,0227	5,675	1,0278	6,925	1,0329	8,170	1,0380	9,413
1,0228	5,700	1,0279	6,950	1,0330	8,195	1,0381	9,438
1,0229	5,725	1,0280	6,975	1,0331	8,219	1,0382	9,463
1,0230	5,750	1,0281	7,000	1,0332	8,244	1,0383	9,488
1,0231	5,775	1,0282	7,024	1,0333	8,268	1,0384	9,512
1,0232	5,800	1,0283	7,048	1,0334	8,292	1,0385	9,536
1,0233	5,825	1,0284	7,073	1,0335	8,316	1,0386	9,560
1,0234	5,850	1,0285	7,097	1,0336	8,341	1,0387	9,584
1,0235	5,875	1,0286	7,122	1,0337	8,365	1,0388	9,609
1,0236	5,900	1,0287	7,146	1,0338	8,389	1,0389	9,633
1,0237	5,925	1,0288	7,170	1,0339	8,413	1,0390	9,657
1,0238	5,950	1,0289	7,195	1,0340	8,438	1,0391	9,681
1,0239	5,975	1,0290	7,219	1,0341	8,463	1,0392	9,706
1,0240	6,000	1,0291	7,244	1,0342	8,488	1,0393	9,731
1,0241	6,024	1,0292	7,268	1,0343	8,512	1,0394	9,756
1,0242	6,048	1,0293	7,292	1,0344	8,536	1,0395	9,780

Digitized by Google

Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent
1,0396	9,804	1,0447	11,023	1,0498	12,238	1,0459	13,452
1,0397	9,828	1,0448	11,047	1,0499	12,261	1,0550	13,476
1,0398	9,853	1,0449	11,071	1,0500	12,285	1,0551	13,500
1,0399	9,877	1,0450	11,095	1,0501	12,309	1,0552	13,523
1,0400	9,901	1,0451	11,119	1,0502	12,333	1,0553	13,547
1,0401	9,925	1,0452	11,142	1,0503	12,357	1,0554	13,571
1,0402	9,950	1,0453	11,166	1,0504	12,381	1,0555	13,595
1,0403	9,975	1,0454	11,190	1,0505	12,404	1,0556	13,619
1,0404	10,000	1,0455	11,214	1,0506	12,428	1,0557	13,642
1,0405	10,023	1,0456	11,238	1,0507	12,452	1,0558	13,666
1,0406	10,047	1,0457	11,261	1,0508	12,476	1,0559	13,690
1,0407	10,071	1,0458	11,285	1,0509	12,500	1,0560	13,714
1,0408	10,095	1,0459	11,309	1,0510	12,523	1,0561	13,738
1,0409	10,119	1,0460	11,333	1,0511	12,547	1,0562	13,761
1,0410	10,142	1,0461	11,357	1,0512	12,571	1,0563	13,785
1,0411	10,166	1,0462	11,381	1,0513	12,595	1,0564	13,809
1,0412	10,190	1,0463	11,404	1,0514	12,619	1,0565	13,833
1,0413	10,214	1,0464	11,428	1,0515	12,642	1,0566	13,857
1,0414	10,238	1,0465	11,452	1,0516	12,666	1,0567	13,881
1,0415	10,261	1,0466	11,476	1,0517	12,690	1,0568	13,904
1,0416	10,285	1,0467	11,500	1,0518	12,714	1,0569	13,928
1,0417	10,309	1,0468	11,523	1,0519	12,738	1,0570	13,952
1,0418	10,333	1,0469	11,547	1,0520	12,761	1,0571	13,976
1,0419	10,357	1,0470	11,571	1,0521	12,785	1,0572	14,000
1,0420	10,381	1,0471	11,595	1,0522	12,809	1,0573	14,023
1,0421	10,404	1,0472	11,619	1,0523	12,833	1,0574	14,047
1,0422	10,428	1,0473	11,642	1,0524	12,857	1,0575	14,071
1,0423	10,452	1,0474	11,666	1,0525	12,881	1,0576	14,095
1,0424	10,476	1,0475	11,690	1,0526	12,904	1,0577	14,119
1,0425	10,500	1,0476	11,714	1,0527	12,928	1,0578	14,142
1,0426	10,523	1,0477	11,738	1,0528	12,952	1,0579	14,166
1,0427	10,547	1,0478	11,761	1,0529	12,976	1,0580	14,190
1,0428	10,571	1,0479	11,785	1,0530	13,000	1,0581	14,214
1,0429	10,595	1,0480	11,809	1,0531	13,023	1,0582	14,238
1,0430	10,619	1,0481	11,833	1,0532	13,047	1,0583	14,261
1,0431	10,642	1,0482	11,857	1,0533	13,071	1,0584	14,285
1,0432	10,666	1,0483	11,881	1,0534	13,095	1,0585	14,309
1,0433	10,690	1,0484	11,904	1,0535	13,119	1,0586	14,333
1,0434	10,714	1,0485	11,928	1,0536	13,142	1,0587	14,357
1,0435	10,738	1,0486	11,952	1,0537	13,166	1,0588	14,381
1,0436	10,761	1,0487	11,976	1,0538	13,190	1,0589	14,404
1,0437	10,785	1,0488	12,000	1,0539	13,214	1,0590	14,428
1,0438	10,809	1,0489	12,023	1,0540	13,238	1,0591	14,452
1,0439	10,833	1,0490	12,047	1,0541	13,261	1,0592	14,476
1,0440	10,857	1,0491	12,071	1,0542	13,285	1,0593	14,500
1,0441	10,881	1,0492	12,095	1,0543	13,309	1,0594	14,523
1,0442	10,904	1,0493	12,119	1,0544	13,333	1,0595	14,547
1,0443	10,928	1,0494	12,142	1,0545	13,357	1,0596	14,571
1,0444	10,952	1,0495	12,166	1,0546	13,381	1,0597	14,595
1,0445	10,976	1,0496	12,190	1,0547	13,404	1,0598	14,619
1,0446	11,000	1,0497	12,214	1,0548	13,428	1,0599	14,642

Digitized by Google

Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent	Spez. Gewicht	Diesem entsprechende Saccharometer-Anzeige in Procent
1,0600	14,666	1,0651	15,860	1,0701	17,022	1,0751	18,158
1,0601	14,690	1,0652	15,883	1,0702	17,045	1,0752	18,181
1,0602	14,714	1,0653	15,907	1,0703	17,067	1,0753	18,204
1,0603	14,738	1,0654	15,930	1,0704	17,090	1,0754	18,227
1,0604	14,761	1,0655	15,953	1,0705	17,113	1,0755	18,250
1,0605	14,785	1,0656	15,976	1,0706	17,136	1,0756	18,272
1,0606	14,809	1,0657	16,000	1,0707	17,158	1,0757	18,295
1,0607	14,833	1,0658	16,023	1,0708	17,181	1,0758	18,318
1,0608	14,857	1,0659	16,046	1,0709	17,204	1,0759	18,340
1,0609	14,881	1,0660	16,070	1,0710	17,227	1,0760	18,363
1,0610	14,904	1,0661	16,093	1,0711	17,250	1,0761	18,386
1,0611	14,928	1,0662	16,116	1,0712	17,272	1,0762	18,409
1,0612	14,952	1,0663	16,139	1,0713	17,295	1,0763	18,431
1,0613	14,976	1,0664	16,162	1,0714	17,318	1,0764	18,454
1,0614	15,000	1,0665	16,186	1,0715	17,340	1,0765	18,477
1,0615	15,023	1,0666	16,209	1,0716	17,363	1,0766	18,500
1,0616	15,046	1,0667	16,232	1,0717	17,386	1,0767	18,522
1,0617	15,070	1,0668	16,255	1,0718	17,409	1,0768	18,545
1,0618	15,093	1,0669	16,278	1,0719	17,431	1,0769	18,569
1,0619	15,116	1,0670	16,302	1,0720	17,454	1,0770	18,590
1,0620	15,139	1,0671	16,325	1,0721	17,477	1,0771	18,613
1,0621	15,162	1,0672	16,348	1,0722	17,500	1,0772	18,636
1,0622	15,186	1,0673	16,371	1,0723	17,522	1,0773	18,659
1,0623	15,209	1,0674	16,395	1,0724	17,545	1,0774	18,681
1,0624	15,232	1,0675	16,418	1,0725	17,568	1,0775	18,704
1,0625	15,255	1,0676	16,441	1,0726	17,590	1,0776	18,727
1,0626	15,278	1,0677	16,464	1,0727	17,613	1,0777	18,750
1,0627	15,302	1,0678	16,488	1,0728	17,636	1,0778	18,772
1,0628	15,325	1,0679	16,511	1,0729	17,659	1,0779	18,795
1,0629	15,348	1,0680	16,534	1,0730	17,681	1,0780	18,818
1,0630	15,371	1,0681	16,557	1,0731	17,704	1,0781	18,841
1,0631	15,395	1,0682	16,581	1,0732	17,727	1,0782	18,863
1,0632	15,418	1,0683	16,604	1,0733	17,750	1,0783	18,886
1,0633	15,441	1,0684	16,627	1,0734	17,772	1,0784	18,909
1,0634	15,464	1,0685	16,650	1,0735	17,795	1,0785	18,931
1,0635	15,488	1,0686	16,674	1,0736	17,818	1,0786	18,954
1,0636	15,501	1,0687	16,697	1,0737	17,841	1,0787	18,977
1,0637	15,534	1,0688	16,721	1,0738	17,863	1,0788	19,000
1,0638	15,557	1,0689	16,744	1,0739	17,886	1,0789	19,022
1,0639	15,581	1,0690	16,767	1,0740	17,909	1,0790	19,045
1,0640	15,604	1,0691	16,790	1,0741	17,931	1,0791	19,067
1,0641	15,627	1,0692	16,814	1,0742	17,954	1,0792	19,090
1,0642	15,650	1,0693	16,837	1,0743	17,977	1,0793	19,113
1,0643	15,674	1,0694	16,860	1,0744	18,000	1,0794	19,136
1,0644	15,697	1,0695	16,883	1,0745	18,022	1,0795	19,158
1,0645	15,721	1,0696	16,907	1,0746	18,045	1,0796	19,181
1,0646	15,744	1,0697	16,930	1,0747	18,067	1,0797	19,204
1,0648	15,767	1,0698	16,953	1,0748	18,090	1,0798	19,227
1,0647	15,790	1,0699	16,976	1,0749	18,113	1,0799	19,250
1,0649	15,814	1,0700	17,000	1,0750	18,136	1,0800	19,272
1,0650	15,837						

Digitized by Google

Tabelle XII.

Vergleichende Angaben zwischen spez. Gewicht, Graden Brix und Graden Beaumé.

Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
0,0	1,00000	0,00	4,0	1,01570	2,27	8,0	1,03187	4,53
0,1	1,00038	0,06	4,1	1,01610	2,33	8,1	1,03228	4,59
0,2	1,00077	0,11	4,2	1,01650	2,38	8,2	1,03270	4,65
0,3	1,00116	0,17	4,3	1,01690	2,44	8,3	1,03311	4,70
0,4	1,00155	0,23	4,4	1,01730	2,50	8,4	1,03352	4,76
0,5	1,00193	0,28	4,5	1,01770	2,55	8,5	1,03393	4,82
0,6	1,00232	0,34	4,6	1,01810	2,61	8,6	1,03434	4,87
0,7	1,00271	0,40	4,7	1,01850	2,67	8,7	1,03475	4,93
0,8	1,00310	0,45	4,8	1,01890	2,72	8,8	1,03517	4,99
0,9	1,00349	0,51	4,9	1,01930	2,78	8,9	1,03558	5,04
1,0	1,00388	0,57	5,0	1,01970	2,84	9,0	1,03599	5,10
1,1	1,00427	0,63	5,1	1,02010	2,89	9,1	1,03640	5,16
1,2	1,00466	0,68	5,2	1,02051	2,95	9,2	1,03682	5,21
1,3	1,00505	0,74	5,3	1,02091	3,01	9,3	1,03723	5,27
1,4	1,00544	0,80	5,4	1,02131	3,06	9,4	1,03765	5,33
1,5	1,00583	0,85	5,5	1,02171	3,12	9,5	1,03806	5,38
1,6	1,00622	0,91	5,6	1,02211	3,18	9,6	1,03848	5,44
1,7	1,00662	0,97	5,7	1,02252	3,23	9,7	1,03889	5,50
1,8	1,00701	1,02	5,8	1,02292	3,29	9,8	1,03931	5,55
1,9	1,00740	1,08	5,9	1,02333	3,35	9,9	1,03972	5,61
2,0	1,00779	1,14	6,0	1,02373	3,40	10,0	1,04014	5,67
2,1	1,00818	1,19	6,1	1,02413	3,46	10,1	1,04055	5,72
2,2	1,00858	1,25	6,2	1,02454	3,52	10,2	1,04097	5,78
2,3	1,00897	1,31	6,3	1,02494	3,57	10,3	1,04139	5,83
2,4	1,00936	1,36	6,4	1,02535	3,63	10,4	1,04180	5,89
2,5	1,00976	1,42	6,5	1,02575	3,69	10,5	1,04222	5,95
2,6	1,01015	1,48	6,6	1,02616	3,74	10,6	1,04264	6,00
2,7	1,01055	1,53	6,7	1,02657	3,80	10,7	1,04306	6,06
2,8	1,01094	1,59	6,8	1,02697	3,86	10,8	1,04348	6,12
2,9	1,01134	1,65	6,9	1,02738	3,91	10,9	1,04390	6,17
3,0	1,01173	1,70	7,0	1,02779	3,97	11,0	1,04431	6,23
3,1	1,01213	1,76	7,1	1,02819	4,03	11,1	1,04473	6,29
3,2	1,01252	1,82	7,2	1,02860	4,08	11,2	1,04515	6,34
3,3	1,01292	1,87	7,3	1,02901	4,14	11,3	1,04557	6,40
3,4	1,01332	1,93	7,4	1,02942	4,20	11,4	1,04599	6,46
3,5	1,01371	1,99	7,5	1,02983	4,25	11,5	1,04641	6,51
3,6	1,01411	2,04	7,6	1,03024	4,31	11,6	1,04683	6,57
3,7	1,01451	2,10	7,7	1,03064	4,37	11,7	1,04726	6,62
3,8	1,01491	2,16	7,8	1,03105	4,42	11,8	1,04768	6,68
3,9	1,01531	2,21	7,9	1,03146	4,48	11,9	1,04810	6,74

Digitized by Google

Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
12,0	1,04852	6,79	17,0	1,07002	9,61	22,0	1,09231	12,40
12,1	1,04894	6,85	17,1	1,07046	9,66	22,1	1,09276	12,46
12,2	1,04937	6,91	17,2	1,07090	9,72	22,2	1,09321	12,52
12,3	1,04979	6,96	17,3	1,07133	9,77	22,3	1,09367	12,57
12,4	1,05021	7,02	17,4	1,07177	9,83	22,4	1,09412	12,63
12,5	1,05064	7,08	17,5	1,07221	9,89	22,5	1,09458	12,68
12,6	1,05106	7,13	17,6	1,07265	9,94	22,6	1,09503	12,74
12,7	1,05149	7,19	17,7	1,07309	10,00	22,7	1,09549	12,80
12,8	1,05191	7,24	17,8	1,07358	10,06	22,8	1,09595	12,85
12,9	1,05233	7,30	17,9	1,07397	10,11	22,9	1,09640	12,91
13,0	1,05276	7,36	18,0	1,07441	10,17	23,0	1,09686	12,96
13,1	1,05318	7,41	18,1	1,07485	10,22	23,1	1,09732	13,02
13,2	1,05361	7,47	18,2	1,07530	10,28	23,2	1,09777	13,07
13,3	1,05404	7,53	18,3	1,07574	10,33	23,3	1,09823	13,13
13,4	1,05446	7,58	18,4	1,07618	10,39	23,4	1,09869	13,19
13,5	1,05489	7,64	18,5	1,07662	10,45	23,5	1,09915	13,24
13,6	1,05532	7,69	18,6	1,07706	10,50	23,6	1,09961	13,30
13,7	1,05574	7,75	18,7	1,07751	10,56	23,7	1,10007	13,35
13,8	1,05617	7,81	18,8	1,07795	10,62	23,8	1,10053	13,41
13,9	1,05660	7,86	18,9	1,07839	10,67	23,9	1,10099	13,46
14,0	1,05703	7,92	19,0	1,07884	10,73	24,0	1,10145	13,52
14,1	1,05746	7,98	19,1	1,07928	10,78	24,1	1,10191	13,58
14,2	1,05789	8,03	19,2	1,07973	10,84	24,2	1,10237	13,63
14,3	1,05831	8,09	19,3	1,08017	10,90	24,3	1,10283	13,69
14,4	1,05874	8,14	19,4	1,08062	10,95	24,4	1,10329	13,74
14,5	1,05917	8,20	19,5	1,08106	11,01	24,5	1,10375	13,80
14,6	1,05960	8,26	19,6	1,08151	11,06	24,6	1,10421	13,85
14,7	1,06003	8,31	19,7	1,08196	11,12	24,7	1,10468	13,91
14,8	1,06047	8,37	19,8	1,08240	11,18	24,8	1,10514	13,96
14,9	1,06090	8,43	19,9	1,08285	11,27	24,9	1,10560	14,02
15,0	1,06133	8,48	20,0	1,08329	11,29	25,0	1,10607	14,08
15,1	1,06176	8,54	20,1	1,08374	11,34	25,1	1,10653	14,13
15,2	1,06219	8,59	20,2	1,08419	11,40	25,2	1,10700	14,19
15,3	1,06262	8,65	20,3	1,08464	11,45	25,3	1,10746	14,24
15,4	1,06306	8,71	20,4	1,08509	11,51	25,4	1,10793	14,30
15,5	1,06349	8,76	20,5	1,08553	11,57	25,5	1,10839	14,35
15,6	1,06392	8,82	20,6	1,08599	11,62	25,6	1,10886	14,41
15,7	1,06436	8,88	20,7	1,08643	11,68	25,7	1,10932	14,47
15,8	1,06479	8,93	20,8	1,08688	11,73	25,8	1,10979	14,52
15,9	1,06522	8,99	20,9	1,08733	11,79	25,9	1,11026	14,58
16,0	1,06566	9,04	21,0	1,08778	11,85	26,0	1,11072	14,63
16,1	1,06609	9,10	21,1	1,08824	11,90	26,1	1,11119	14,69
16,2	1,06653	9,16	21,2	1,08869	11,96	26,2	1,11166	14,74
16,3	1,06696	9,21	21,3	1,08914	12,01	26,3	1,11213	14,80
16,4	1,06740	9,27	21,4	1,08959	12,07	26,4	1,11259	14,85
16,5	1,06783	9,33	21,5	1,09004	12,13	26,5	1,11306	14,91
16,6	1,06827	9,38	21,6	1,09049	12,18	26,6	1,11353	14,97
16,7	1,06871	9,44	21,7	1,09095	12,24	26,7	1,11400	15,02
16,8	1,06914	9,49	21,8	1,09140	12,29	26,8	1,11447	15,08
16,9	1,06958	9,55	21,9	1,09185	12,35	26,9	1,11494	15,13

Digitized by Google

Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
27,0	1,11541	15,19	32,0	1,13934	17,95	37,0	1,16413	20,70
27,1	1,11588	15,24	32,1	1,13983	18,01	37,1	1,16464	20,75
27,2	1,11635	15,30	32,2	1,14032	18,06	37,2	1,16514	20,80
27,3	1,11682	15,35	32,3	1,14081	18,12	37,3	1,16565	20,86
27,4	1,11729	15,41	32,4	1,14129	18,17	37,4	1,16616	20,91
27,5	1,11776	15,46	32,5	1,14178	18,23	37,5	1,16666	20,97
27,6	1,11824	15,52	32,6	1,14227	18,28	37,6	1,16717	21,02
27,7	1,11871	15,58	32,7	1,14276	18,34	37,7	1,16768	21,08
27,8	1,11918	15,63	32,8	1,14325	18,39	37,8	1,16818	21,13
27,9	1,11965	15,69	32,9	1,14374	18,45	37,9	1,16869	21,19
28,0	1,12013	15,74	33,0	1,14423	18,50	38,0	1,16920	21,24
28,1	1,12060	15,80	33,1	1,14472	18,56	38,1	1,16971	21,30
28,2	1,12107	15,85	33,2	1,14521	18,61	38,2	1,17022	21,35
28,3	1,12155	15,91	33,3	1,14570	18,67	38,3	1,17072	21,40
28,4	1,12202	15,96	33,4	1,14620	18,72	38,4	1,17122	21,46
28,5	1,12250	16,02	33,5	1,14669	18,78	38,5	1,17174	21,51
28,6	1,12297	16,07	33,6	1,14718	18,83	38,6	1,17225	21,57
28,7	1,12345	16,13	33,7	1,14767	18,89	38,7	1,17276	21,62
28,8	1,12393	16,18	33,8	1,14817	18,94	38,8	1,17327	21,68
28,9	1,12440	16,24	33,9	1,14866	19,00	38,9	1,17379	21,73
29,0	1,12488	16,30	34,0	1,14915	19,05	39,0	1,17430	21,79
29,1	1,12536	16,35	34,1	1,14965	19,11	39,1	1,17481	21,84
29,2	1,12583	16,41	34,2	1,15014	19,16	39,2	1,17532	21,90
29,3	1,12631	16,46	34,3	1,15064	19,22	39,3	1,17583	21,95
29,4	1,12679	16,52	34,4	1,15113	19,27	39,4	1,17635	22,00
29,5	1,12727	16,57	34,5	1,15163	19,33	39,5	1,17686	22,06
29,6	1,12775	16,63	34,6	1,15213	19,38	39,6	1,17737	22,11
29,7	1,12823	16,68	34,7	1,15262	19,44	39,7	1,17789	22,17
29,8	1,12871	16,74	34,8	1,15312	19,49	39,8	1,17840	22,22
29,9	1,12919	16,79	34,9	1,15362	19,55	39,9	1,17892	22,28
30,0	1,12967	16,85	35,0	1,15411	19,60	40,0	1,17943	22,33
30,1	1,13015	16,90	35,1	1,15461	19,66	40,1	1,17995	22,38
30,2	1,13063	16,96	35,2	1,15511	19,71	40,2	1,18046	22,44
30,3	1,13111	17,01	35,3	1,15561	19,76	40,3	1,18098	22,49
30,4	1,13159	17,07	35,4	1,15611	19,82	40,4	1,18150	22,55
30,5	1,13207	17,12	35,5	1,15661	19,87	40,5	1,18201	22,60
30,6	1,13255	17,18	35,6	1,15710	19,93	40,6	1,18253	22,66
30,7	1,13304	17,23	35,7	1,15760	19,98	40,7	1,18305	22,71
30,8	1,13352	17,29	35,8	1,15810	20,04	40,8	1,18357	22,77
30,9	1,13400	17,35	35,9	1,15861	20,09	40,9	1,18408	22,82
31,0	1,13449	17,40	36,0	1,15911	20,15	41,0	1,18460	22,87
31,1	1,13497	17,46	36,1	1,15961	20,20	41,1	1,18512	22,93
31,2	1,13545	17,51	36,2	1,16011	20,26	41,2	1,18564	22,98
31,3	1,13594	17,57	36,3	1,16061	20,31	41,3	1,18616	23,04
31,4	1,13642	17,62	36,4	1,16111	20,37	41,4	1,18668	23,09
31,5	1,13691	17,68	36,5	1,16162	20,42	41,5	1,18720	23,15
31,6	1,13740	17,73	36,6	1,16212	20,48	41,6	1,18772	23,20
31,7	1,13788	17,79	36,7	1,16262	20,53	41,7	1,18824	23,25
31,8	1,13837	17,84	36,8	1,16313	20,59	41,8	1,18887	23,31
31,9	1,13885	17,90	36,9	1,16363	20,64	41,9	1,18929	23,36

Digitized by Google

Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
42,0	1,18981	23,42	47,0	1,21639	26,11	52,0	1,24390	28,78
42,1	1,19033	23,47	47,1	1,21693	26,17	52,1	1,24446	28,83
42,2	1,19086	23,52	47,2	1,21747	26,22	52,2	1,24502	28,89
42,3	1,19138	23,58	47,3	1,21802	26,27	52,3	1,24558	28,94
42,4	1,19190	23,63	47,4	1,21856	26,33	52,4	1,24614	28,99
42,5	1,19243	23,69	47,5	1,21910	26,38	52,5	1,24670	29,05
42,6	1,19295	23,74	47,6	1,21964	26,43	52,6	1,24726	29,10
42,7	1,19348	23,79	47,7	1,22019	26,49	52,7	1,24782	29,15
42,8	1,19400	23,85	47,8	1,22073	26,54	52,8	1,24839	29,20
42,9	1,19453	23,90	47,9	1,22127	26,59	52,9	1,24895	29,26
43,0	1,19505	23,96	48,0	1,22182	26,65	53,0	1,24951	29,31
43,1	1,19558	24,01	48,1	1,22236	26,70	53,1	1,25008	29,36
43,2	1,19611	24,07	48,2	1,22291	26,75	53,2	1,25064	29,42
43,3	1,19663	24,12	48,3	1,22345	26,81	53,3	1,25120	29,47
43,4	1,19716	24,17	48,4	1,22400	26,86	53,4	1,25177	29,52
43,5	1,19769	24,23	48,5	1,22455	26,92	53,5	1,25233	29,57
43,6	1,19822	24,28	48,6	1,22509	26,97	53,6	1,25290	29,63
43,7	1,19875	24,34	48,7	1,22564	27,02	53,7	1,25347	29,68
43,8	1,19927	24,39	48,8	1,22619	27,08	53,8	1,25403	29,73
43,9	1,19980	24,44	48,9	1,22673	27,13	53,9	1,25460	29,79
44,0	1,20033	24,50	49,0	1,22728	27,18	54,0	1,25517	29,84
44,1	1,20086	24,55	49,1	1,22783	27,24	54,1	1,25573	29,89
44,2	1,20139	24,61	49,2	1,22838	27,29	54,2	1,25630	29,94
44,3	1,20192	24,66	49,3	1,22893	27,34	54,3	1,25687	30,00
44,4	1,20245	24,71	49,4	1,22948	27,40	54,4	1,25744	30,05
44,5	1,20299	24,77	49,5	1,23003	27,45	54,5	1,25801	30,10
44,6	1,20352	24,82	49,6	1,23058	27,50	54,6	1,25857	30,16
44,7	1,20405	24,88	49,7	1,23113	27,56	54,7	1,25914	30,21
44,8	1,20458	24,93	49,8	1,23168	27,61	54,8	1,25971	30,26
44,9	1,20512	24,98	49,9	1,23223	27,66	54,9	1,26028	30,31
45,0	1,20565	25,04	50,0	1,23278	27,72	55,0	1,26086	30,37
45,1	1,20618	25,09	50,1	1,23334	27,77	55,1	1,26143	30,42
45,2	1,20672	25,14	50,2	1,23389	27,82	55,2	1,26200	30,47
45,3	1,20725	25,20	50,3	1,23444	27,88	55,3	1,26257	30,53
45,4	1,20779	25,25	50,4	1,23499	27,93	55,4	1,26314	30,58
45,5	1,20832	25,31	50,5	1,23555	27,98	55,5	1,26372	30,63
45,6	1,20886	25,36	50,6	1,23610	28,04	55,6	1,26429	30,68
45,7	1,20939	25,41	50,7	1,23666	28,09	55,7	1,26486	30,74
45,8	1,20993	25,47	50,8	1,23721	28,14	55,8	1,26544	30,79
45,9	1,21046	25,52	50,9	1,23777	28,20	55,9	1,26601	30,84
46,0	1,21100	25,57	51,0	1,23832	28,25	56,0	1,26658	30,89
46,1	1,21154	25,63	51,1	1,23888	28,30	56,1	1,26716	30,95
46,2	1,21208	25,68	51,2	1,23943	28,36	56,2	1,26773	31,00
46,3	1,21261	25,74	51,3	1,23999	28,41	56,3	1,26831	31,05
46,4	1,21315	25,79	51,4	1,24055	28,46	56,4	1,26889	31,10
46,5	1,21369	25,84	51,5	1,24111	28,51	56,5	1,26946	31,16
46,6	1,21423	25,90	51,6	1,24166	28,57	56,6	1,27004	31,21
46,7	1,21477	25,95	51,7	1,24222	28,62	56,7	1,27062	31,26
46,8	1,21531	26,00	51,8	1,24278	28,67	56,8	1,27120	31,31
46,9	1,21585	26,06	51,9	1,24334	28,73	56,9	1,27177	31,37

Digitized by Google

Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
57,0	1,27235	31,42	62,0	1,30177	34,03	67,0	1,33217	36,60
57,1	1,27293	31,47	62,1	1,30237	34,08	67,1	1,33278	36,65
57,2	1,27351	31,52	62,2	1,30297	34,13	67,2	1,33340	36,70
57,3	1,27409	31,58	62,3	1,30356	34,18	67,3	1,33402	36,75
57,4	1,27467	31,63	62,4	1,30416	34,23	67,4	1,33464	36,80
57,5	1,27525	31,68	62,5	1,30476	34,28	67,5	1,33526	36,85
57,6	1,27583	31,73	62,6	1,30536	34,34	67,6	1,33588	36,90
57,7	1,27641	31,79	62,7	1,30596	34,39	67,7	1,33650	36,96
57,8	1,27699	31,84	62,8	1,30657	34,44	67,8	1,33712	37,01
57,9	1,27758	31,89	62,9	1,30717	34,49	67,9	1,33774	37,06
58,0	1,27816	31,94	63,0	1,30777	34,54	68,0	1,33836	37,11
58,1	1,27874	32,00	63,1	1,30837	34,59	68,1	1,33899	37,16
58,2	1,27932	32,05	63,2	1,30897	34,65	68,2	1,33961	37,21
58,3	1,27991	32,10	63,3	1,30958	34,70	68,3	1,34023	37,26
58,4	1,28049	32,15	63,4	1,31018	34,75	68,4	1,34085	37,31
58,5	1,28107	32,20	63,5	1,31078	34,80	68,5	1,34148	37,36
58,6	1,28166	32,26	63,6	1,31139	34,85	68,6	1,34210	37,41
58,7	1,28224	32,31	63,7	1,31199	34,90	68,7	1,34273	37,47
58,8	1,28283	32,36	63,8	1,31260	34,96	68,8	1,34335	37,52
58,9	1,28342	32,41	63,9	1,31320	35,01	68,9	1,34398	37,57
59,0	1,28400	32,42	64,0	1,31381	35,06	69,0	1,34460	37,62
59,1	1,28459	32,52	64,1	1,31442	35,11	69,1	1,34523	37,67
59,2	1,28518	32,57	64,2	1,31502	35,16	69,2	1,34525	37,72
59,3	1,28576	32,62	64,3	1,31563	35,21	69,3	1,34648	37,77
59,4	1,28635	32,67	64,4	1,31624	35,27	69,4	1,34711	37,82
59,5	1,28694	32,73	64,5	1,31684	35,32	69,5	1,34774	37,87
59,6	1,28753	32,78	64,6	1,31745	35,37	69,6	1,34836	37,92
59,7	1,28812	32,83	64,7	1,31806	35,42	69,7	1,34899	37,97
59,8	1,28871	32,88	64,8	1,31867	35,47	69,8	1,34962	38,02
59,9	1,28930	32,93	64,9	1,31928	35,52	69,9	1,35025	38,07
60,0	1,28989	32,99	65,0	1,31989	35,57	70,0	1,35088	38,12
60,1	1,29048	33,04	65,1	1,32050	35,63	70,1	1,35155	38,18
60,2	1,29107	33,09	65,2	1,32111	35,68	70,2	1,35214	38,23
60,3	1,29166	33,14	65,3	1,32172	35,73	70,3	1,35277	38,28
60,4	1,29225	33,20	65,4	1,32233	35,78	70,4	1,35340	38,33
60,5	1,29284	33,25	65,5	1,32294	35,83	70,5	1,35403	38,38
60,6	1,29343	33,30	65,6	1,32355	35,88	70,6	1,35466	38,43
60,7	1,29403	33,35	65,7	1,32417	35,93	70,7	1,35530	38,48
60,8	1,29462	33,40	65,8	1,32478	35,98	70,8	1,35593	38,53
60,9	1,29521	33,46	65,9	1,32539	36,04	70,9	1,35656	38,58
61,0	1,29581	33,51	66,0	1,32601	36,09	71,0	1,35720	38,63
61,1	1,29646	33,56	66,1	1,32662	36,14	71,1	1,35783	38,68
61,2	1,29700	33,61	66,2	1,32724	36,19	71,2	1,35847	38,73
61,3	1,29759	33,66	66,3	1,32785	36,24	71,3	1,35910	38,78
61,4	1,29819	33,71	66,4	1,32847	36,29	71,4	1,35974	38,83
61,5	1,29878	33,77	66,5	1,32908	36,34	71,5	1,36037	38,88
61,6	1,29938	33,82	66,6	1,32970	36,39	71,6	1,36101	38,93
61,7	1,29998	33,87	66,7	1,33031	36,45	71,7	1,36164	38,98
61,8	1,30057	33,92	66,8	1,33093	36,50	71,8	1,36228	39,03
61,9	1,30117	33,97	66,9	1,33155	36,55	71,9	1,36292	39,08

Digitized by Google

Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
72,0	1,36355	39,13	77,0	1,39595	41,63	82,0	1,42934	44,09
72,1	1,36419	39,19	77,1	1,39660	41,68	82,1	1,43002	44,14
72,2	1,36483	39,24	77,2	1,39726	41,73	82,2	1,43070	44,19
72,3	1,36547	39,29	77,3	1,39792	41,78	82,3	1,43137	44,24
72,4	1,36611	39,34	77,4	1,39858	41,83	82,4	1,43205	44,28
72,5	1,36675	39,39	77,5	1,39924	41,88	82,5	1,43273	44,33
72,6	1,36739	39,44	77,6	1,39990	41,93	82,6	1,43341	44,38
72,7	1,36803	39,49	77,7	1,40056	41,98	82,7	1,43409	44,43
72,8	1,36867	39,54	77,8	1,40122	42,03	82,8	1,43478	44,48
72,9	1,36931	39,59	77,9	1,40188	42,08	82,9	1,43546	44,53
73,0	1,36995	39,64	78,0	1,40254	42,13	83,0	1,43614	44,58
73,1	1,37059	39,69	78,1	1,40321	42,18	83,1	1,43682	44,62
73,2	1,37124	39,74	78,2	1,40387	42,23	83,2	1,43750	44,67
73,3	1,37188	39,79	78,3	1,40453	42,28	83,3	1,43819	44,72
73,4	1,37252	39,84	78,4	1,40520	42,32	83,4	1,43887	44,77
73,5	1,37317	39,89	78,5	1,40586	42,37	83,5	1,43955	44,82
73,6	1,37381	39,94	78,6	1,40652	42,42	83,6	1,44024	44,87
73,7	1,37446	39,99	78,7	1,40719	42,47	83,7	1,44092	44,91
73,8	1,37510	40,04	78,8	1,40785	42,52	83,8	1,44161	44,96
73,9	1,37575	40,09	78,9	1,40852	42,57	83,9	1,44229	45,01
74,0	1,37639	40,14	79,0	1,40918	42,62	84,0	1,44298	45,06
74,1	1,37704	40,19	79,1	1,40985	42,67	84,1	1,44367	45,11
74,2	1,37768	40,24	79,2	1,41052	42,72	84,2	1,44435	45,16
74,3	1,37833	40,29	79,3	1,41118	42,77	84,3	1,44504	45,21
74,4	1,37898	40,34	79,4	1,41185	42,82	84,4	1,44573	45,25
74,5	1,37962	40,39	79,5	1,41252	42,87	84,5	1,44641	45,30
74,6	1,38027	40,44	79,6	1,41318	42,92	84,6	1,44710	45,35
74,7	1,38092	40,49	79,7	1,41385	42,96	84,7	1,44779	45,40
74,8	1,38157	40,54	79,8	1,41452	43,01	84,8	1,44848	45,45
74,9	1,38222	40,59	79,9	1,41519	43,06	84,9	1,44917	45,49
75,0	1,38287	40,64	80,0	1,41586	43,11	85,0	1,44986	45,54
75,1	1,38352	40,69	80,1	1,41653	43,16	85,1	1,45055	45,59
75,2	1,38417	40,74	80,2	1,41720	43,21	85,2	1,45124	45,64
75,3	1,38482	40,79	80,3	1,41787	43,26	85,3	1,45193	45,69
75,4	1,38547	40,84	80,4	1,41854	43,31	85,4	1,45262	45,74
75,5	1,38612	40,89	80,5	1,41921	43,36	85,5	1,45331	45,78
75,6	1,38677	40,94	80,6	1,41989	43,41	85,6	1,45401	45,83
75,7	1,38743	40,99	80,7	1,42056	43,45	85,7	1,45470	45,88
75,8	1,38808	41,04	80,8	1,42123	43,50	85,8	1,45539	45,93
75,9	1,38873	41,09	80,9	1,42190	43,55	85,9	1,45609	45,98
76,0	1,38939	41,14	81,0	1,42258	43,60	86,0	1,45678	46,02
76,1	1,39004	41,19	81,1	1,42325	43,65	86,1	1,45748	46,07
76,2	1,39070	41,24	81,2	1,42393	43,70	86,2	1,45817	46,12
76,3	1,39135	41,29	81,3	1,42460	43,75	86,3	1,45887	46,17
76,4	1,39201	41,33	81,4	1,42528	43,80	86,4	1,45956	46,22
76,5	1,39266	41,38	81,5	1,42595	43,85	86,5	1,46026	46,26
76,6	1,39332	41,43	81,6	1,42663	43,89	86,6	1,46095	46,31
76,7	1,39397	41,48	81,7	1,42731	43,94	86,7	1,46165	46,36
76,8	1,39463	41,53	81,8	1,42798	43,99	86,8	1,46235	46,41
76,9	1,39529	41,58	81,9	1,42866	44,04	86,9	1,46304	46,46

Digitized by Google

Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé	Gewichtsprocente Zucker nach Balling oder Grade Brix	Spezifisches Gewicht	Grade Beaumé
87,0	1,46374	46,50	92,0	1,49915	48,87	97,0	1,53550	51,19
87,1	1,46444	46,55	92,1	1,49987	48,92	97,1	1,53624	51,24
87,2	1,46514	46,60	92,2	1,50058	48,96	97,2	1,53698	51,28
87,3	1,46584	46,65	92,3	1,50130	49,01	97,3	1,53772	51,33
87,4	1,46654	46,69	92,4	1,50202	49,06	97,4	1,53846	51,38
87,5	1,46724	46,74	92,5	1,50274	49,11	97,5	1,53920	51,42
87,6	1,46794	46,79	92,6	1,50346	49,15	97,6	1,53994	51,47
87,7	1,46864	46,84	92,7	1,50419	49,20	97,7	1,54068	51,51
87,8	1,46934	46,88	92,8	1,50491	49,25	97,8	1,54142	51,56
87,9	1,47004	46,93	92,9	1,50563	49,29	97,9	1,54216	51,60
88,0	1,47074	46,98	93,0	1,50633	49,34	98,0	1,54290	51,65
88,1	1,47145	47,03	93,1	1,50707	49,39	98,1	1,54365	51,70
88,2	1,47215	47,08	93,2	1,50779	49,43	98,2	1,54440	51,74
88,3	1,47285	47,12	93,3	1,50852	49,48	98,3	1,54515	51,79
88,4	1,47356	47,17	93,4	1,50924	49,53	98,4	1,54590	51,83
88,5	1,47426	47,22	93,5	1,50996	49,57	98,5	1,54665	51,88
88,6	1,47496	47,27	93,6	1,51069	49,62	98,6	1,54740	51,92
88,7	1,47567	47,31	93,7	1,51141	49,67	98,7	1,54815	51,97
88,8	1,47637	47,36	93,8	1,51214	49,71	98,8	1,54890	52,01
88,9	1,47708	47,41	93,9	1,51286	49,76	98,9	1,54965	52,06
89,0	1,47778	47,46	94,0	1,51359	49,81	99,0	1,55040	52,11
89,1	1,47849	47,50	94,1	1,51431	49,85	99,1	1,55115	52,15
89,2	1,47920	47,55	94,2	1,51504	49,90	99,2	1,55189	52,20
89,3	1,47991	47,60	94,3	1,51577	49,94	99,3	1,55264	52,24
89,4	1,48061	47,65	94,4	1,51649	49,99	99,4	1,55338	52,29
89,5	1,48132	47,69	94,5	1,51722	50,04	99,5	1,55413	52,33
89,6	1,48203	47,74	94,6	1,51795	50,08	99,6	1,55487	52,38
89,7	1,48274	47,79	94,7	1,51868	50,13	99,7	1,55562	52,42
89,8	1,48345	47,83	94,8	1,51941	50,18	99,8	1,55636	52,47
89,9	1,48416	47,88	94,9	1,52014	50,22	99,9	1,55711	52,51
90,0	1,48486	47,93	95,0	1,52087	50,27	100,0	1,55785	52,56
90,1	1,48558	47,98	95,1	1,52159	50,32			
90,2	1,48629	48,02	95,2	1,52232	50,36			
90,3	1,48700	48,07	95,3	1,52304	50,41			
90,4	1,48771	48,12	95,4	1,52376	50,45			
90,5	1,48842	48,17	95,5	1,52449	50,50			
90,6	1,48913	48,21	95,6	1,52521	50,55			
90,7	1,48985	48,26	95,7	1,52593	50,59			
90,8	1,49056	48,31	95,8	1,52665	50,64			
90,9	1,49127	48,35	95,9	1,52738	50,69			
91,0	1,49199	48,40	96,0	1,52810	50,73			
91,1	1,49270	48,45	96,1	1,52884	50,78			
91,2	1,49342	48,50	96,2	1,52958	50,82			
91,3	1,49413	48,54	96,3	1,53032	50,87			
91,4	1,49485	48,59	96,4	1,53106	50,92			
91,5	1,49556	48,64	96,5	1,53180	50,96			
91,6	1,49628	48,68	96,6	1,53254	51,01			
91,7	1,49700	48,73	96,7	1,53328	51,05			
91,8	1,49771	48,78	96,8	1,53402	51,10			
91,9	1,49843	48,82	96,9	1,53476	51,15			

Digitized by Google

Tabelle XIIIa.

Ermittelung des Extraktgehaltes klarer Decoctions- und Infusionswürzen und entalkoholter Bierextraktlösungen nach Schultze-Ostermann[1]).

Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze: 100 g	100 cc	Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze: 100 g	100 cc	Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze: 100 g	100 cc	Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze: 100 g	100 cc
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0000	0,00	0,00	1,0030	0,79	0,79	1,0060	1,56	1,57	1,0090	2,33	2,35
1,0001	0,03	0,03	1,0031	0,81	0,81	1,0061	1,59	1,60	1,0091	2,35	2,37
1,0002	0,05	0,05	1,0032	0,84	0,84	1,0062	1,62	1,63	1,0092	2,38	2,40
1,0003	0,08	0,08	1,0033	0,87	0,87	1,0063	1,64	1,65	1,0093	2,41	2,43
1,0004	0,10	0,10	1,0034	0,89	0,89	1,0064	1,67	1,68	1,0094	2,43	2,45
1,0005	0,13	0,13	1,0035	0,92	0,92	1,0065	1,69	1,70	1,0095	2,46	2,48
1,0006	0,16	0,16	1,0036	0,94	0,94	1,0066	1,72	1,73	1,0096	2,48	2,50
1,0007	0,18	0,18	1,0037	0,97	0,97	1,0067	1,74	1,75	1,0097	2,51	2,53
1,0008	0,21	0,21	1,0038	1,00	1,00	1,0068	1,77	1,78	1,0098	2,53	2,55
1,0009	0,24	0,24	1,0039	1,02	1,02	1,0069	1,79	1,80	1,0099	2,56	2,59
1,0010	0,26	0,26	1,0040	1,05	1,05	1,0070	1,82	1,83	1,0100	2,58	2,61
1,0011	0,29	0,29	1,0041	1,08	1,08	1,0071	1,84	1,85	1,0101	2,61	2,64
1,0012	0,31	0,31	1,0042	1,10	1,10	1,0072	1,87	1,88	1,0102	2,64	2,67
1,0013	0,34	0,34	1,0043	1,13	1,13	1,0073	1,90	1,91	1,0103	2,66	2,69
1,0014	0,37	0,37	1,0044	1,15	1,16	1,0074	1,92	1,93	1,0104	2,69	2,72
1,0015	0,39	0,39	1,0045	1,18	1,19	1,0075	1,95	1,96	1,0105	2,71	2,74
1,0016	0,42	0,42	1,0046	1,21	1,22	1,0076	1,97	1,98	1,0106	2,74	2,77
1,0017	0,45	0,45	1,0047	1,23	1,24	1,0077	2,00	2,02	1,0107	2,76	2,79
1,0018	0,47	0,47	1,0048	1,26	1,27	1,0078	2,02	2,04	1,0108	2,79	2,82
1,0019	0,50	0,50	1,0049	1,29	1,30	1,0079	2,05	2,07	1,0109	2,82	2,85
1,0020	0,52	0,52	1,0050	1,31	1,32	1,0080	2,07	2,09	1,0110	2,84	2,87
1,0021	0,55	0,55	1,0051	1,34	1,35	1,0081	2,10	2,12	1,0111	2,87	2,90
1,0022	0,58	0,58	1,0052	1,36	1,37	1,0082	2,12	2,14	1,0112	2,89	2,92
1,0023	0,60	0,60	1,0053	1,39	1,40	1,0083	2,15	2,17	1,0113	2,92	2,95
1,0024	0,63	0,63	1,0054	1,41	1,42	1,0084	2,17	2,19	1,0114	2,94	2,97
1,0025	0,66	0,66	1,0055	1,44	1,45	1,0085	2,20	2,22	1,0115	2,97	3,00
1,0026	0,68	0,68	1,0056	1,46	1,47	1,0086	2,23	2,25	1,0116	2,99	3,02
1,0027	0,71	0,71	1,0057	1,49	1,50	1,0087	2,25	2,27	1,0117	3,02	3,06
1,0028	0,73	0,73	1,0058	1,51	1,52	1,0088	2,28	2,30	1,0118	3,05	3,09
1,0029	0,76	0,76	1,0059	1,54	1,55	1,0089	2,30	2,32	1,0119	3,07	3,11

[1]) Diese Tabelle ist nach Trockensubstanz-Bestimmungen bei nur 70—75° und gewöhnlichem Luftdruck ermittelt, unter welchen Verhältnissen, wie H. Ellion angiebt, die Maltose nicht ihr Molekül-Krystallwasser abgiebt. Die Zahlen drücken daher nicht „Trockensubstanz" aus. H. Ellion hat daher die folgende Tabelle berechnet, welche den wirklichen Trockenextrakt angiebt.

Digitized by Google

Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze	
	100 g	100 cc		100 g	100 cc		100 g	100 cc		100 g	100 cc
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0120	3,10	3,14	1,0165	4,26	4,33	1,0210	5,45	5,56	1,0255	6,58	6,75
1,0121	3,12	3,16	1,0166	4,28	4,35	1,0211	5,48	5,60	1,0256	6,61	6,78
1,0122	3,15	3,19	1,0167	4,31	4,38	1,0212	5,50	5,62	1,0257	6,63	6,80
1,0123	3,17	3,21	1,0168	4,34	4,41	1,0213	5,53	5,65	1,0258	6,66	6,83
1,0124	3,20	3,24	1,0169	4,36	4,43	1,0214	5,55	5,67	1,0259	6,69	6,86
1,0125	3,23	3,27	1,0170	4,39	4,46	1,0215	5,57	5,69	1,0260	6,71	6,88
1,0126	3,25	3,29	1,0171	4,42	4,50	1,0216	5,60	5,72	1,0261	6,74	6,92
1,0127	3,28	3,32	1,0172	4,44	4,52	1,0217	5,62	5,74	1,0262	6,77	6,95
1,0128	3,30	3,34	1,0173	4,47	4,55	1,0218	5,65	5,77	1,0263	6,80	6,98
1,0129	3,33	3,37	1,0174	4,50	4,58	1,0219	5,67	5,79	1,0264	6,82	7,00
1,0130	3,35	3,39	1,0175	4,53	4,61	1,0220	5,70	5,83	1,0265	6,85	7,03
1,0131	3,38	3,42	1,0176	4,55	4,63	1,0221	5,72	5,85	1,0266	6,88	7,06
1,0132	3,41	3,46	1,0177	4,58	4,66	1,0222	5,75	5,88	1,0267	6,91	7,09
1,0133	3,43	3,48	1,0178	4,61	4,69	1,0223	5,77	5,90	1,0268	6,93	7,12
1,0134	3,46	3,51	1,0179	4,63	4,71	1,0224	5,80	5,93	1,0269	6,96	7,15
1,0135	3,48	3,53	1,0180	4,66	4,74	1,0225	5,82	5,95	1,0270	6,99	7,18
1,0136	3,51	3,56	1,0181	4,69	4,77	1,0226	5,84	5,97	1,0271	7,01	7,20
1,0137	3,54	3,59	1,0182	4,71	4,80	1,0227	5,87	6,00	1,0272	7,04	7,23
1,0138	3,56	3,61	1,0183	4,74	4,83	1,0228	5,89	6,02	1,0273	7,07	7,26
1,0139	3,59	3,64	1,0184	4,77	4,86	1,0229	5,92	6,06	1,0274	7,10	7,29
1,0140	3,61	3,66	1,0185	4,79	4,88	1,0230	5,94	6,08	1,0275	7,12	7,32
1,0141	3,64	3,69	1,0186	4,82	4,91	1,0231	5,97	6,11	1,0276	7,15	7,35
1,0142	3,66	3,71	1,0187	4,85	4,94	1,0232	5,99	6,13	1,0277	7,18	7,38
1,0143	3,69	3,74	1,0188	4,88	4,97	1,0233	6,02	6,16	1,0278	7,21	7,41
1,0144	3,72	3,77	1,0189	4,90	4,99	1,0234	6,04	6,18	1,0279	7,23	7,43
1,0145	3,74	3,79	1,0190	4,93	5,02	1,0235	6,07	6,21	1,0280	7,26	7,46
1,0146	3,77	3,83	1,0191	4,96	5,05	1,0236	6,09	6,23	1,0281	7,28	7,48
1,0147	3,79	3,85	1,0192	4,98	5,08	1,0237	6,11	6,25	1,0282	7,30	7,51
1,0148	3,82	3,88	1,0193	5,01	5,11	1,0238	6,14	6,29	1,0283	7,33	7,54
1,0149	3,85	3,91	1,0194	5,04	5,14	1,0239	6,16	6,31	1,0284	7,35	7,56
1,0150	3,87	3,93	1,0195	5,06	5,16	1,0240	6,19	6,34	1,0285	7,37	7,58
1,0151	3,90	3,96	1,0196	5,09	5,19	1,0241	6,21	6,36	1,0286	7,39	7,60
1,0152	3,92	3,98	1,0197	5,12	5,22	1,0242	6,24	6,39	1,0287	7,42	7,63
1,0153	3,95	4,01	1,0198	5,15	5,25	1,0243	6,26	6,41	1,0288	7,44	7,65
1,0154	3,97	4,03	1,0199	5,17	5,27	1,0244	6,29	6,44	1,0289	7,46	7,68
1,0155	4,00	4,06	1,0200	5,20	5,30	1,0245	6,31	6,46	1,0290	7,48	7,70
1,0156	4,03	4,09	1,0201	5,23	5,34	1,0246	6,34	6,50	1,0291	7,51	7,73
1,0157	4,05	4,11	1,0202	5,25	5,36	1,0247	6,36	6,52	1,0292	7,53	7,75
1,0158	4,08	4,14	1,0203	5,28	5,39	1,0248	6,39	6,55	1,0293	7,55	7,77
1,0159	4,10	4,17	1,0204	5,30	5,41	1,0249	6,41	6,57	1,0294	7,57	7,79
1,0160	4,13	4,20	1,0205	5,33	5,44	1,0250	6,44	6,60	1,0295	7,60	7,82
1,0161	4,16	4,23	1,0206	5,35	5,46	1,0251	6,47	6,63	1,0196	7,62	7,85
1,0162	4,18	4,25	1,0207	5,38	5,49	1,0252	6,50	6,66	1,0297	7,64	7,87
1,0163	4,21	4,28	1,0208	5,40	5,51	1,0253	6,52	6,68	1,0298	7,66	7,89
1,0164	4,23	4,30	1,0209	5,43	5,54	1,0254	6,55	6,72	1,0299	7,69	7,92

Digitized by Google

Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in	
	100 g dieser Würze	100 cc dieser Würze		100 g dieser Würze	100 cc dieser Würze		100 g dieser Würze	100 cc dieser Würze		100 g dieser Würze	100 cc dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0300	7,71	7,94	1,0345	8,80	9,10	1,0390	9,92	10,31	1,0435	11,03	11,51
1,0301	7,73	7,96	1,0346	8,83	9,14	1,0391	9,95	10,34	1,0436	11,05	11,53
1,0302	7,75	7,98	1,0347	8,86	9,17	1,0392	9,97	10,36	1,0437	11,08	11,56
1,0303	7,77	8,01	1,0348	8,88	9,19	1,0393	9,99	10,38	1,0438	11,10	11,59
1,0304	7,80	8,04	1,0349	8,91	9,22	1,0394	10,02	10,41	1,0439	11,13	11,62
1,0305	7,82	8,06	1,0350	8,94	9,25	1,0395	10,04	10,44	1,0440	11,15	11,64
1,0306	7,84	8,08	1,0351	8,97	9,28	1,0396	10,06	10,46	1,0441	11,18	11,67
1,0307	7,86	8,10	1,0352	8,99	9,31	1,0397	10,09	10,49	1,0442	11,20	11,70
1,0308	7,89	8,13	1,0353	9,02	9,34	1,0398	10,11	10,51	1,0443	11,23	11,73
1,0309	7,91	8,15	1,0354	9,05	9,37	1,0399	10,13	10,53	1,0444	11,25	11,75
1,0310	7,93	8,18	1,0355	9,07	9,39	1,0400	10,16	10,57	1,0445	11,28	11,78
1,0311	7,95	8,20	1,0356	9,10	9,42	1,0401	10,18	10,59	1,0446	11,30	11,80
1,0312	7,98	8,23	1,0357	9,13	9,46	1,0402	10,20	10,61	1,0447	11,33	11,84
1,0313	8,00	8,25	1,0358	9,15	9,48	1,0403	10,23	10,64	1,0448	11,35	11,86
1,0314	8,02	8,27	1,0359	9,18	9,51	1,0404	10,25	10,66	1,0449	11,38	11,89
1,0315	8,04	8,29	1,0360	9,21	9,54	1,0405	10,27	10,69	1,0450	11,40	11,91
1,0316	8,07	8,33	1,0361	9,24	9,57	1,0406	10,30	10,72	1,0451	11,43	11,95
1,0317	8,09	8,35	1,0362	9,26	9,60	1,0407	10,32	10,74	1,0452	11,45	11,97
1,0318	8,11	8,37	1,0363	9,29	9,63	1,0408	10,35	10,77	1,0453	11,48	12,00
1,0319	8,13	8,39	1,0364	9,31	9,65	1,0409	10,37	10,79	1,0454	11,50	12,02
1,0320	8,16	8,42	1,0365	9,34	9,68	1,0410	10,40	10,83	1,0455	11,53	12,05
1,0321	8,18	8,44	1,0366	9,36	9,70	1,0411	10,42	10,85	1,0456	11,55	12,08
1,0322	8,20	8,46	1,0367	9,38	9,72	1,0412	10,45	10,88	1,0457	11,57	12,10
1,0323	8,22	8,49	1,0368	9,41	9,76	1,0413	10,47	10,90	1,0458	11,60	12,13
1,0324	8,25	8,52	1,0369	9,43	9,78	1,0414	10,50	10,93	1,0459	11,62	12,15
1,0325	8,27	8,54	1,0370	9,45	9,80	1,0415	10,52	10,96	1,0460	11,65	12,19
1,0326	8,29	8,56	1,0371	9,48	9,83	1,0416	10,55	10,99	1,0461	11,67	12,21
1,0327	8,32	8,59	1,0372	9,50	9,85	1,0417	10,57	11,01	1,0462	11,70	12,24
1,0328	8,34	8,61	1,0373	9,52	9,88	1,0418	10,60	11,04	1,0463	11,72	12,26
1,0329	8,37	8,65	1,0374	9,55	9,91	1,0419	10,62	11,06	1,0464	11,75	12,30
1,0330	8,40	8,68	1,0375	9,57	9,93	1,0420	10,65	11,10	1,0465	11,77	12,32
1,0331	8,43	8,71	1,0376	9,59	9,95	1,0421	10,67	11,12	1,0466	11,79	12,34
1,0332	8,45	8,73	1,0377	9,62	9,98	1,0422	10,70	11,15	1,0467	11,82	12,37
1,0333	8,48	8,76	1,0378	9,64	10,00	1,0423	10,72	11,17	1,0468	11,84	12,39
1,0334	8,51	8,79	1,0379	9,66	10,03	1,0424	10,75	11,21	1,0469	11,87	12,43
1,0335	8,53	8,82	1,0380	9,69	10,06	1,0425	10,77	11,23	1,0470	11,89	12,45
1,0336	8,56	8,85	1,0381	9,71	10,08	1,0426	10,80	11,26	1,0471	11,92	12,48
1,0337	8,59	8,88	1,0382	9,73	10,10	1,0427	10,82	11,28	1,0472	11,94	12,50
1,0338	8,61	8,90	1,0383	9,76	10,13	1,0428	10,85	11,31	1,0473	11,97	12,54
1,0339	8,64	8,93	1,0384	9,78	10,16	1,0429	10,88	11,35	1,0474	11,99	12,56
1,0340	8,67	8,96	1,0385	9,81	10,19	1,0430	10,90	11,37	1,0475	12,01	12,58
1,0341	8,70	9,00	1,0386	9,83	10,21	1,0431	10,93	11,40	1,0476	12,04	12,61
1,0342	8,72	9,02	1,0387	9,85	10,23	1,0432	10,95	11,42	1,0477	12,06	12,64
1,0343	8,75	9,05	1,0388	9,88	10,26	1,0433	10,98	11,46	1,0478	12,09	12,67
1,0344	8,78	9,08	1,0389	9,90	10,29	1,0434	11,00	11,48	1,0479	12,11	12,69

Digitized by Google

Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in dieser Würze	
	100 g	100 cc		100 g	100 cc		100 g	100 cc		100 g	100 cc
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0480	12,14	12,72	1,0525	13,24	13,94	1,0570	14,36	15,18	1,0615	15,47	16,42
1,0481	12,16	12,74	1,0526	13,26	13,96	1,0571	14,38	15,20	1,0616	15,49	16,44
1,0482	12,19	12,78	1,0527	13,29	13,99	1,0572	14,41	15,23	1,0617	15,52	16,48
1,0483	12,21	12,80	1,0528	13,31	14,01	1,0573	14,44	15,27	1,0618	15,54	16,50
1,0484	12,23	12,82	1,0529	13,34	14,05	1,0574	14,46	15,29	1,0619	15,56	16,52
1,0485	12,26	12,85	1,0530	13,36	14,07	1,0575	14,49	15,32	1,0620	15,58	16,55
1,0486	12,28	12,88	1,0531	13,38	14,09	1,0576	14,52	15,36	1,0621	15,60	16,57
1,0487	12,31	12,91	1,0532	13,41	14,12	1,0577	14,54	15,38	1,0622	15,63	16,60
1,0488	12,33	12,93	1,0533	13,43	14,15	1,0578	14,57	15,41	1,0623	15,65	16,62
1,0489	12,36	12,96	1,0534	13,46	14,18	1,0579	14,59	15,43	1,0624	15,67	16,64
1,0490	12,38	12,99	1,0535	13,48	14,20	1,0580	14,62	15,47	1,0625	15,69	16,66
1,0491	12,41	13,02	1,0536	13,51	14,23	1,0581	14,65	15,50	1,0626	15,72	16,70
1,0492	12,43	13,04	1,0537	13,53	14,26	1,0582	14,67	15,52	1,0627	15,74	16,73
1,0493	12,45	13,06	1,0538	13,56	14,29	1,0583	14,70	15,56	1,0628	15,76	16,75
1,0494	12,48	13,10	1,0539	13,58	14,31	1,0584	14,73	15,59	1,0629	15,78	16,77
1,0495	12,50	13,12	1,0540	13,61	14,34	1,0585	14,75	15,61	1,0630	15,80	16,80
1,0496	12,53	13,15	1,0541	13,63	14,37	1,0586	14,78	15,65	1,0631	15,83	16,83
1,0497	12,55	13,17	1,0542	13,66	14,40	1,0587	14,81	15,68	1,0632	15,85	16,85
1,0498	12,58	13,21	1,0543	13,68	14,42	1,0588	14,83	15,70	1,0633	15,87	16,87
1,0499	12,60	13,23	1,0544	13,71	14,46	1,0589	14,86	15,74	1,0634	15,89	16,90
1,0500	12,63	13,26	1,0545	13,73	14,48	1,0590	14,89	15,77	1,0635	15,92	16,93
1,0501	12,65	13,28	1,0546	13,76	14,51	1,0591	14,91	15,79	1,0636	15,94	16,95
1,0502	12,67	13,31	1,0547	13,78	14,53	1,0592	14,94	15,82	1,0637	15,96	16,98
1,0503	12,70	13,34	1,0548	13,81	14,57	1,0593	14,96	15,85	1,0638	15,98	17,00
1,0504	12,72	13,36	1,0549	13,83	14,59	1,0594	14,99	15,88	1,0639	16,01	17,03
1,0505	12,75	13,39	1,0550	13,86	14,62	1,0595	15,02	15,91	1,0640	16,03	17,06
1,0506	12,77	13,42	1,0551	13,88	14,64	1,0596	15,04	15,94	1,0641	16,05	17,08
1,0507	12,80	13,45	1,0552	13,91	14,68	1,0597	15,07	15,97	1,0642	16,07	17,10
1,0508	12,82	13,47	1,0553	13,93	14,70	1,0598	15,09	15,99	1,0643	16,09	17,12
1,0509	12,85	13,50	1,0554	13,96	14,73	1,0599	15,11	16,02	1,0644	16,12	17,16
1,0510	12,87	13,53	1,0555	13,98	14,76	1,0600	15,14	16,05	1,0645	16,14	17,18
1,0511	12,90	13,56	1,0556	14,01	14,79	1,0601	15,16	16,07	1,0646	16,16	17,20
1,0512	12,92	13,58	1,0557	14,03	14,81	1,0602	15,18	16,09	1,0647	16,18	17,23
1,0513	12,94	13,60	1,0558	14,06	14,84	1,0603	15,20	16,12	1,0648	16,21	17,26
1,0514	12,97	13,64	1,0559	14,08	14,87	1,0604	15,23	16,15	1,0649	16,23	17,28
1,0515	12,99	13,66	1,0560	14,11	14,90	1,0605	15,25	16,17	1,0650	16,25	17,31
1,0516	13,02	13,69	1,0561	14,13	14,92	1,0606	15,27	16,20	1,0651	16,27	17,33
1,0517	13,04	13,71	1,0562	14,16	14,96	1,0607	15,29	16,22	1,0652	16,30	17,36
1,0518	13,07	13,75	1,0563	14,18	14,98	1,0608	15,31	16,24	1,0653	16,32	17,39
1,0519	13,09	13,77	1,0564	14,21	15,01	1,0609	15,34	16,27	1,0654	16,35	17,42
1,0520	13,12	13,80	1,0565	14,23	15,03	1,0610	15,36	16,30	1,0655	16,37	17,44
1,0521	13,14	13,82	1,0566	14,26	15,07	1,0611	15,38	16,32	1,0656	16,40	17,48
1,0522	13,16	13,85	1,0567	14,28	15,09	1,0612	15,40	16,34	1,0657	16,42	17,50
1,0523	13,19	13,88	1,0568	14,31	15,12	1,0613	15,43	16,38	1,0658	16,45	17,53
1,0524	13,21	13,90	1,0569	14,33	15,15	1,0614	15,45	16,40	1,0659	16,47	17,56

Digitized by Google

Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in		Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15° wiegt	so ist der Extraktgehalt in	
	100 g dieser Würze	100 cc dieser Würze		100 g dieser Würze	100 cc dieser Würze		100 g dieser Würze	100 cc dieser Würze		100 g dieser Würze	100 cc dieser Würze
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0660	16,50	17,59	1,0705	17,59	18,83	1,0750	18,59	19,98	1,0795	19,56	21,11
1,0661	16,52	17,61	1,0706	17,61	18,85	1,0751	18,62	20,02	1,0796	19,58	21,14
1,0662	16,54	17,63	1,0707	17,63	18,88	1,0752	18,64	20,04	1,0797	19,60	21,16
1,0663	16,57	17,67	1,0708	17,66	18,91	1,0753	18,66	20,07	1,0798	19,63	21,20
1,0664	16,59	17,69	1,0709	17,68	18,93	1,0754	18,68	20,09	1,0799	19,65	21,22
1,0665	16,62	17,73	1,0710	17,70	18,96	1,0755	18,70	20,11	1,0800	19,67	21,24
1,0666	16,64	17,75	1,0711	17,72	18,98	1,0756	18,72	20,14	1,0801	19,70	21,28
1,0667	16,67	17,78	1,0712	17,75	19,01	1,0757	18,74	20,16	1,0802	19,72	21,30
1,0668	16,69	17,80	1,0713	17,77	19,04	1,0758	18,76	20,18	1,0803	19,74	21,33
1,0669	16,72	17,84	1,0714	17,79	19,06	1,0759	18,78	20,21	1,0804	19,77	21,36
1,0670	16,74	17,86	1,0715	17,81	19,08	1,0760	18,81	20,24	1,0805	19,79	21,38
1,0671	16,76	17,88	1,0716	17,84	19,12	1,0761	18,83	20,26	1,0806	19,81	21,41
1,0672	16,79	17,92	1,0717	17,86	19,14	1,0762	18,85	20,29	1,0807	19,84	21,43
1,0673	16,81	17,94	1,0718	17,88	19,16	1,0763	18,87	20,31	1,0808	19,86	21,46
1,0674	16,84	17,98	1,0719	17,90	19,19	1,0764	18,89	20,33	1,0809	19,88	21,50
1,0675	16,86	18,00	1,0720	17,93	19,22	1,0765	18,91	20,36	1,0810	19,91	21,52
1,0676	16,89	18,03	1,0721	17,95	19,24	1,0766	18,93	20,38	1,0811	19,93	21,55
1,0677	16,91	18,05	1,0722	17,97	19,27	1,0767	18,95	20,40	1,0812	19,96	21,58
1,0678	16,94	18,09	1,0723	17,99	19,29	1,0768	18,97	20,43	1,0813	19,98	21,60
1,0679	16,96	18,11	1,0724	18,02	19,32	1,0769	19,00	20,46	1,0814	20,00	21,63
1,0680	16,99	18,15	1,0725	18,04	19,35	1,0770	19,02	20,48	1,0815	20,03	21,66
1,0681	17,01	18,17	1,0726	18,06	19,37	1,0771	19,04	20,51	1,0816	20,05	21,69
1,0682	17,03	18,19	1,0727	18,08	19,39	1,0772	19,06	20,53	1,0817	20,07	21,71
1,0683	17,06	18,23	1,0728	18,11	19,43	1,0773	19,08	20,55	1,0818	20,10	21,74
1,0684	17,08	18,25	1,0729	18,13	19,45	1,0774	19,10	20,58	1,0819	20,12	21,77
1,0685	17,11	18,28	1,0730	18,15	19,47	1,0775	19,12	20,60	1,0820	20,14	21,79
1,0686	17,13	18,31	1,0731	18,17	19,50	1,0776	19,14	20,63	1,0821	20,17	21,83
1,0687	17,16	18,34	1,0732	18,20	19,53	1,0777	19,17	20,66	1,0822	20,19	21,85
1,0688	17,18	18,36	1,0733	18,22	19,55	1,0778	19,19	20,68	1,0823	20,21	21,87
1,0689	17,21	18,40	1,0734	18,24	19,58	1,0779	19,21	20,71	1,0824	20,24	21,91
1,0690	17,23	18,42	1,0735	18,26	19,60	1,0780	19,23	20,73	1,0825	20,26	21,93
1,0691	17,25	18,44	1,0736	18,29	19,64	1,0781	19,25	20,75	1,0826	20,28	21,96
1,0692	17,28	18,48	1,0737	18,31	19,66	1,0782	19,27	20,78	1,0827	20,31	21,99
1,0693	17,30	18,50	1,0738	18,33	19,68	1,0783	19,29	20,80	1,0828	20,33	22,01
1,0694	17,33	18,53	1,0739	18,35	19,71	1,0784	19,31	20,82			
1,0695	17,35	18,56	1,0740	18,38	19,74	1,0785	19,33	20,85			
1,0696	17,38	18,59	1,0741	18,40	19,76	1,0786	19,36	20,88			
1,0697	17,40	18,61	1,0742	18,42	19,79	1,0787	19,38	20,90			
1,0698	17,43	18,65	1,0743	18,44	19,81	1,0788	19,40	20,93			
1,0699	17,45	18,67	1,0744	18,47	19,84	1,0789	19,42	20,95			
1,0700	17,48	18,70	1,0745	18,49	19,87	1,0790	19,44	20,98			
1,0701	17,50	18,73	1,0746	18,51	19,89	1,0791	19,46	21,00			
1,0702	17,52	18,75	1,0747	18,53	19,91	1,0792	19,49	21,03			
1,0703	17,54	18,77	1,0748	18,55	19,94	1,0793	19,51	21,06			
1,0704	17,57	18,81	1,0749	18,57	19,96	1,0794	19,53	21,08			

Digitized by Google

Tabelle XIIIb. Extrakt-Tabelle von H. Ellion[1]).

Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$ [2])	Extrakt in 100 cc Würze [3]) g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g
1,0992	24,99	22,73	1,0956	24,07	21,97	1,0920	23,15	21,20	1,0884	22,24	20,43
1,0991	24,96	22,71	1,0955	24,04	21,95	1,0919	23,13	21,18	1,0883	22,21	20,41
1,0990	24,94	22,69	1,0954	24,02	21,93	1,0918	23,10	21,16	1,0882	22,19	20,39
1,0989	24,91	22,67	1,0953	23,99	21,91	1,0917	23,08	21,14	1,0881	22,16	20,37
1,0988	24,89	22,65	1,0952	23,97	21,88	1,0916	23,05	21,12	1,0880	22,13	20,34
1,0987	24,86	22,63	1,0951	23,94	21,86	1,0915	23,02	21,09	1,0879	22,11	20,32
1,0986	24,83	22,61	1,0950	23,92	21,84	1,0914	23,00	21,07	1,0878	22,08	20,30
1,0985	24,81	22,58	1,0949	23,89	21,82	1,0913	22,97	21,05	1,0877	22,06	20,28
1,0984	24,78	22,56	1,0948	23,87	21,80	1,0912	22,95	21,03	1,0876	22,03	20,26
1,0983	24,76	22,54	1,0947	23,84	21,78	1,0911	22,92	21,01	1,0875	22,01	20,24
1,0982	24,73	22,52	1,0946	23,81	21,76	1,0910	22,90	20,99	1,0874	21,98	20,21
1,0981	24,71	22,50	1,0945	23,79	21,73	1,0909	22,87	20,97	1,0873	21,96	20,19
1,0980	24,68	22,48	1,0944	23,76	21,71	1,0908	22,85	20,94	1,0872	21,93	20,17
1,0979	24,66	22,46	1,0943	23,74	21,69	1,0907	22,82	20,92	1,0871	21,91	20,15
1,0978	24,63	22,44	1,0942	23,71	21,67	1,0906	22,80	20,90	1,0870	21,88	20,13
1,0977	24,60	22,41	1,0941	23,69	21,65	1,0905	22,77	20,88	1,0869	21,85	20,11
1,0976	24,58	22,39	1,0940	23,66	21,63	1,0904	22,75	20,86	1,0868	21,83	20,09
1,0975	24,55	22,37	1,0939	23,64	21,61	1,0903	22,72	20,84	1,0867	21,80	20,06
1,0974	24,53	22,35	1,0938	23,61	21,59	1,0902	22,69	20,82	1,0866	21,78	20,04
1,0973	24,50	22,33	1,0937	23,59	21,56	1,0901	22,67	20,79	1,0865	21,75	20,02
1,0972	24,48	22,31	1,0936	23,56	21,54	1,0900	22,64	20,77	1,0864	21,73	20,00
1,0971	24,45	22,29	1,0935	23,53	21,52	1,0899	22,62	20,75	1,0863	21,70	19,98
1,0970	24,43	22,27	1,0934	23,51	21,50	1,0898	22,59	20,73	1,0862	21,68	19,96
1,0969	24,40	22,25	1,0933	23,48	21,48	1,0897	22,57	20,71	1,0861	21,65	19,93
1,0968	24,38	22,22	1,0932	23,46	21,46	1,0896	22,54	20,69	1,0860	21,63	19,91
1,0967	24,35	22,20	1,0931	23,43	21,44	1,0895	22,52	20,67	1,0859	21,60	19,89
1,0966	24,32	22,18	1,0930	23,41	21,42	1,0894	22,49	20,65	1,0858	21,58	19,87
1,0965	24,30	22,16	1,0929	23,38	21,39	1,0893	22,47	20,62	1,0857	21,55	19,85
1,0964	24,27	22,14	1,0928	23,36	21,37	1,0892	22,44	20,60	1,0856	21,52	19,83
1,0963	24,25	22,12	1,0927	23,33	21,35	1,0891	22,41	20,58	1,0855	21,50	19,81
1,0962	24,22	22,10	1,0926	23,31	21,33	1,0890	22,39	20,56	1,0854	21,47	19,78
1,0961	24,20	22,08	1,0925	23,28	21,31	1,0889	22,36	20,54	1,0853	21,45	19,76
1,0960	24,17	22,05	1,0924	23,25	21,29	1,0888	22,34	20,52	1,0852	21,42	19,74
1,0959	24,15	22,03	1,0923	23,23	21,27	1,0887	22,31	20,49	1,0851	21,40	19,72
1,0958	24,12	22,01	1,0922	23,20	21,24	1,0886	22,29	20,47	1,0850	21,37	19,70
1,0957	24,09	21,99	1,0921	23,18	21,22	1,0885	22,26	20,45	1,0849	21,35	19,68

[1]) H. Ellion hat die Extrakt-Bestimmungen bei 97° C. im Vakuum ausgeführt, unter welchen Verhältnissen die Maltose ihr Kryſtallwasser abgiebt. Diese Tabelle bringt daher zum Unterschiede von der vorstehenden Schultze-Ostermann'schen Tabelle den Extrakt als „Trockenextrakt" (ohne Wasser- bzw. Kryſtallwasser-Gehalt) zum Ausdruck.

[2]) Spez. Gewicht bei 15° bezogen auf Wasser von 15°.

[3]) 100 cc Würze bei 15° (nach C. wie alle Temp. i. d. Z.).

Digitized by Google

Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g
1,0848	21,32	19,65	1,0795	19,97	18,50	1,0742	18,63	17,34	1,0689	17,29	16,17
1,0847	21,30	19,63	1,0794	19,95	18,48	1,0741	18,61	17,32	1,0688	17,26	16,15
1,0846	21,27	19,61	1,0793	19,92	18,46	1,0740	18,58	17,30	1,0687	17,24	16,13
1,0845	21,24	19,59	1,0792	19,90	18,44	1,0739	18,55	17,28	1,0686	17,21	16,11
1,0844	21,22	19,57	1,0791	19,87	18,42	1,0738	18,53	17,26	1,0685	17,19	16,09
1,0843	21,19	19,55	1,0790	19,85	18,39	1,0737	18,50	17,23	1,0684	17,16	16,06
1,0842	21,17	19,52	1,0789	19,82	18,37	1,0736	18,48	17,21	1,0683	17,14	16,04
1,0841	21,14	19,50	1,0788	19,80	18,35	1,0735	18,45	17,19	1,0682	17,11	16,02
1,0840	21,12	19,48	1,0787	19,77	18,33	1,0734	18,43	17,17	1,0681	17,09	16,00
1,0839	21,09	19,46	1,0786	19,75	18,31	1,0733	18,40	17,15	1,0680	17,06	15,97
1,0838	21,07	19,44	1,0785	19,72	18,29	1,0732	18,38	17,12	1,0679	17,03	15,95
1,0837	21,04	19,42	1,0784	19,70	18,26	1,0731	18,35	17,10	1,0678	17,01	15,93
1,0836	21,02	19,39	1,0783	19,67	18,24	1,0730	18,33	17,08	1,0677	16,98	15,91
1,0835	20,99	19,37	1,0782	19,64	18,22	1,0729	18,30	17,06	1,0676	16,96	15,89
1,0834	20,96	19,35	1,0781	19,62	18,20	1,0728	18,28	17,04	1,0675	16,93	15,86
1,0833	20,94	19,33	1,0780	19,59	18,18	1,0727	18,25	17,01	1,0674	16,91	15,84
1,0832	20,91	19,31	1,0779	19,57	18,15	1,0726	18,23	16,99	1,0673	16,88	15,82
1,0831	20,89	19,29	1,0778	19,54	18,13	1,0725	18,20	16,97	1,0672	16,86	15,80
1,0830	20,86	19,26	1,0777	19,52	18,11	1,0724	18,17	16,95	1,0671	16,83	15,77
1,0829	20,84	19,24	1,0776	19,49	18,09	1,0723	18,15	16,93	1,0670	16,81	15,75
1,0828	20,81	19,22	1,0775	19,47	18,07	1,0722	18,12	16,90	1,0669	16,78	15,73
1,0827	20,79	19,20	1,0774	19,44	18,05	1,0721	18,10	16,88	1,0668	16,76	15,71
1,0826	20,76	19,18	1,0773	19,42	18,02	1,0720	18,07	16,86	1,0667	16,73	15,69
1,0825	20,74	19,16	1,0772	19,39	18,00	1,0719	18,05	16,84	1,0666	16,71	15,66
1,0824	20,71	19,13	1,0771	19,37	17,98	1,0718	18,02	16,82	1,0665	16,68	15,64
1,0823	20,69	19,11	1,0770	19,34	17,96	1,0717	18,00	16,79	1,0664	16,66	15,62
1,0822	20,66	19,09	1,0769	19,32	17,94	1,0716	17,97	16,77	1,0663	16,63	15,60
1,0821	20,63	19,07	1,0768	19,29	17,91	1,0715	17,95	16,75	1,0662	16,60	15,57
1,0820	20,61	19,05	1,0767	19,26	17,89	1,0714	17,92	16,73	1,0661	16,58	15,55
1,0819	20,58	19,03	1,0766	19,24	17,87	1,0713	17,90	16,70	1,0660	16,55	15,53
1,0818	20,56	19,00	1,0765	19,21	17,85	1,0712	17,87	16,68	1,0659	16,53	15,51
1,0817	20,53	18,98	1,0764	19,19	17,83	1,0711	17,85	16,66	1,0658	16,50	15,48
1,0816	20,51	18,96	1,0763	19,16	17,80	1,0710	17,82	16,64	1,0657	16,48	15,46
1,0815	20,48	18,94	1,0762	19,14	17,78	1,0709	17,79	16,62	1,0656	16,45	15,44
1,0814	20,46	18,92	1,0761	19,11	17,76	1,0708	17,77	16,59	1,0655	16,43	15,42
1,0813	20,43	18,90	1,0760	19,09	17,74	1,0707	17,74	16,57	1,0654	16,40	15,40
1,0812	20,41	18,87	1,0759	19,06	17,72	1,0706	17,72	16,55	1,0653	16,38	15,37
1,0811	20,38	18,85	1,0758	19,04	17,69	1,0705	17,69	16,53	1,0652	16,35	15,35
1,0810	20,36	18,83	1,0757	19,01	17,67	1,0704	17,67	16,51	1,0651	16,33	15,33
1,0809	20,33	18,81	1,0756	18,99	17,65	1,0703	17,64	16,48	1,0650	16,30	15,31
1,0808	20,30	18,79	1,0755	18,96	17,63	1,0702	17,62	16,46	1,0649	16,28	15,28
1,0807	20,28	18,77	1,0754	18,93	17,61	1,0701	17,59	16,44	1,0648	16,25	15,26
1,0806	20,25	18,74	1,0753	18,91	17,59	1,0700	17,57	16,42	1,0647	16,23	15,24
1,0805	20,23	18,72	1,0752	18,88	17,56	1,0699	17,54	16,40	1,0646	16,20	15,22
1,0804	20,20	18,70	1,0751	18,86	17,54	1,0698	17,52	16,37	1,0645	16,18	15,19
1,0803	20,18	18,68	1,0750	18,83	17,52	1,0697	17,49	16,35	1,0644	16,15	15,17
1,0802	20,15	18,66	1,0749	18,81	17,50	1,0696	17,47	16,33	1,0643	16,12	15,15
1,0801	20,13	18,63	1,0748	18,78	17,48	1,0695	17,44	16,31	1,0642	16,10	15,13
1,0800	20,10	18,61	1,0747	18,76	17,45	1,0694	17,41	16,28	1,0641	16,07	15,11
1,0799	20,08	18,59	1,0746	18,73	17,43	1,0693	17,39	16,26	1,0640	16,05	15,08
1,0798	20,05	18,57	1,0745	18,71	17,41	1,0692	17,36	16,24	1,0639	16,02	15,06
1,0797	20,03	18,55	1,0744	18,68	17,39	1,0691	17,34	16,22	1,0638	16,00	15,04
1,0796	20,00	18,53	1,0743	18,66	17,37	1,0690	17,31	16,20	1,0637	15,97	15,02

Digitized by Google

Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g
1,0636	15,95	14,99	1,0583	14,61	13,80	1,0530	13,27	12,60	1,0477	11,94	11,39
1,0635	15,92	14,97	1,0582	14,58	13,78	1,0529	13,25	12,58	1,0476	11,91	11,37
1,0634	15,90	14,95	1,0581	14,56	13,76	1,0528	13,22	12,56	1,0475	11,89	11,35
1,0633	15,87	14,93	1,0580	14,53	13,74	1,0527	13,20	12,54	1,0474	11,86	11,32
1,0632	15,85	14,90	1,0579	14,51	13,71	1,0526	13,17	12,51	1,0473	11,84	11,30
1,0631	15,82	14,88	1,0578	14,48	13,69	1,0525	13,15	12,49	1,0472	11,81	11,28
1,0630	15,80	14,86	1,0577	14,46	13,67	1,0524	13,12	12,47	1,0471	11,79	11,26
1,0629	15,77	14,84	1,0576	14,43	13,65	1,0523	13,10	12,44	1,0470	11,76	11,23
1,0628	15,75	14,81	1,0575	14,41	13,62	1,0522	13,07	12,42	1,0469	11,74	11,21
1,0627	15,72	14,79	1,0574	14,38	13,60	1,0521	13,04	12,40	1,0468	11,71	11,19
1,0626	15,69	14,77	1,0573	14,36	13,58	1,0520	13,02	12,38	1,0467	11,68	11,16
1,0625	15,67	14,75	1,0572	14,33	13,56	1,0519	12,99	12,35	1,0466	11,66	11,14
1,0624	15,64	14,73	1,0571	14,31	13,53	1,0518	12,97	12,33	1,0465	11,63	11,12
1,0623	15,62	14,70	1,0570	14,28	13,51	1,0517	12,94	12,31	1,0464	11,61	11,09
1,0622	15,59	14,68	1,0569	14,26	13,49	1,0516	12,92	12,28	1,0463	11,58	11,07
1,0621	15,57	14,66	1,0568	14,23	13,47	1,0515	12,89	12,26	1,0462	11,56	11,05
1,0620	15,54	14,64	1,0567	14,20	13,44	1,0514	12,87	12,24	1,0461	11,53	11,03
1,0619	15,52	14,61	1,0566	14,18	13,42	1,0513	12,84	12,22	1,0460	11,51	11,00
1,0618	15,49	14,59	1,0565	14,15	13,40	1,0512	12,82	12,19	1,0459	11,48	10,98
1,0617	15,47	14,57	1,0564	14,13	13,37	1,0511	12,79	12,17	1,0458	11,46	10,96
1,0616	15,44	14,55	1,0563	14,10	13,35	1,0510	12,77	12,15	1,0457	11,43	10,93
1,0615	15,42	14,52	1,0562	14,08	13,33	1,0509	12,74	12,13	1,0456	11,41	10,91
1,0614	15,39	14,50	1,0561	14,05	13,31	1,0508	12,72	12,10	1,0455	11,38	10,88
1,0613	15,37	14,48	1,0560	14,03	13,28	1,0507	12,69	12,08	1,0454	11,36	10,86
1,0612	15,34	14,46	1,0559	14,00	13,26	1,0506	12,67	12,06	1,0453	11,33	10,84
1,0611	15,32	14,43	1,0558	13,98	13,24	1,0505	12,64	12,03	1,0452	11,31	10,82
1,0610	15,29	14,41	1,0557	13,95	13,22	1,0504	12,62	12,01	1,0451	11,28	10,80
1,0609	15,27	14,39	1,0556	13,93	13,19	1,0503	12,59	11,99	1,0450	11,26	10,77
1,0608	15,24	14,37	1,0555	13,90	13,17	1,0502	12,57	11,97	1,0449	11,23	10,75
1,0607	15,21	14,34	1,0554	13,88	13,15	1,0501	12,54	11,94	1,0448	11,21	10,73
1,0606	15,19	14,32	1,0553	13,85	13,13	1,0500	12,52	11,92	1,0447	11,18	10,70
1,0605	15,16	14,30	1,0552	13,83	13,10	1,0499	12,49	11,90	1,0446	11,16	10,68
1,0604	15,14	14,28	1,0551	13,80	13,08	1,0498	12,47	11,87	1,0445	11,13	10,66
1,0603	15,11	14,25	1,0550	13,78	13,06	1,0497	12,44	11,85	1,0444	11,11	10,63
1,0602	15,09	14,23	1,0549	13,75	13,04	1,0496	12,42	11,83	1,0443	11,08	10,61
1,0601	15,06	14,21	1,0548	13,73	13,01	1,0495	12,39	11,81	1,0442	11,06	10,59
1,0600	15,04	14,19	1,0547	13,70	12,99	1,0494	12,36	11,78	1,0441	11,03	10,56
1,0599	15,01	14,16	1,0546	13,68	12,97	1,0493	12,34	11,76	1,0440	11,01	10,54
1,0598	14,99	14,14	1,0545	13,65	12,94	1,0492	12,31	11,74	1,0439	10,98	10,52
1,0597	14,96	14,12	1,0544	13,62	12,92	1,0491	12,29	11,71	1,0438	10,96	10,50
1,0596	14,94	14,10	1,0543	13,60	12,90	1,0490	12,26	11,69	1,0437	10,93	10,47
1,0595	14,91	14,07	1,0542	13,57	12,88	1,0489	12,24	11,67	1,0436	10,90	10,45
1,0594	14,89	14,05	1,0541	13,55	12,85	1,0488	12,21	11,65	1,0435	10,88	10,43
1,0593	14,86	14,03	1,0540	13,52	12,83	1,0487	12,19	11,62	1,0434	10,85	10,40
1,0592	14,84	14,01	1,0539	13,50	12,81	1,0486	12,16	11,60	1,0433	10,83	10,38
1,0591	14,81	13,98	1,0538	13,47	12,79	1,0485	12,14	11,58	1,0432	10,80	10,36
1,0590	14,79	13,96	1,0537	13,45	12,76	1,0484	12,11	11,55	1,0431	10,78	10,33
1,0589	14,76	13,94	1,0536	13,42	12,74	1,0483	12,09	11,53	1,0430	10,75	10,31
1,0588	14,73	13,92	1,0535	13,40	12,72	1,0482	12,06	11,51	1,0429	10,73	10,29
1,0587	14,71	13,89	1,0534	13,37	12,69	1,0481	12,04	11,48	1,0428	10,70	10,26
1,0586	14,68	13,87	1,0533	13,35	12,67	1,0480	12,01	11,46	1,0427	10,68	10,24
1,0585	14,66	13,85	1,0532	13,32	12,65	1,0479	11,99	11,44	1,0426	10,65	10,22
1,0584	14,63	13,83	1,0531	13,30	12,63	1,0478	11,96	11,42	1,0425	10,63	10,20

Digitized by Google

Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g
1,0424	10,60	10,17	1,0371	9,27	8,94	1,0318	7,94	7,70	1,0265	6,61	6,44
1,0423	10,58	10,15	1,0370	9,25	8,92	1,0317	7,92	7,67	1,0264	6,59	6,42
1,0422	10,55	10,13	1,0369	9,22	8,89	1,0316	7,89	7,65	1,0263	6,56	6,40
1,0421	10,53	10,10	1,0368	9,20	8,87	1,0315	7,87	7,63	1,0262	6,54	6,37
1,0420	10,50	10,08	1,0367	9,17	8,85	1,0314	7,84	7,60	1,0261	6,51	6,35
1,0419	10,48	10,06	1,0366	9,15	8,82	1,0313	7,82	7,58	1,0260	6,49	6,32
1,0418	10,45	10,03	1,0365	9,12	8,80	1,0312	7,79	7,56	1,0259	6,46	6,30
1,0417	10,43	10,01	1,0364	9,10	8,78	1,0311	7,77	7,53	1,0258	6,44	6,28
1,0416	10,40	9,99	1,0363	9,07	8,75	1,0310	7,74	7,51	1,0257	6,41	6,25
1,0415	10,38	9,96	1,0362	9,05	8,73	1,0309	7,72	7,49	1,0256	6,39	6,23
1,0414	10,35	9,94	1,0361	9,02	8,71	1,0308	7,69	7,46	1,0255	6,36	6,21
1,0413	10,33	9,92	1,0360	9,00	8,68	1,0307	7,67	7,44	1,0254	6,34	6,18
1,0412	10,30	9,89	1,0359	8,97	8,66	1,0306	7,64	7,41	1,0253	6,31	6,16
1,0411	10,28	9,87	1,0358	8,95	8,64	1,0305	7,62	7,39	1,0252	6,29	6,13
1,0410	10,25	9,85	1,0357	8,92	8,61	1,0304	7,59	7,37	1,0251	6,26	6,11
1,0409	10,23	9,82	1,0356	8,90	8,59	1,0303	7,57	7,34	1,0250	6,24	6,09
1,0408	10,20	9,80	1,0355	8,87	8,57	1,0302	7,54	7,32	1,0249	6,21	6,06
1,0407	10,18	9,78	1,0354	8,84	8,54	1,0301	7,52	7,30	1,0248	6,19	6,04
1,0406	10,15	9,75	1,0353	8,82	8,52	1,0300	7,49	7,27	1,0247	6,16	6,01
1,0405	10,13	9,73	1,0352	8,79	8,50	1,0299	7,47	7,25	1,0246	6,14	5,99
1,0404	10,10	9,71	1,0351	8,77	8,47	1,0298	7,44	7,23	1,0245	6,11	5,97
1,0403	10,08	9,69	1,0350	8,74	8,45	1,0297	7,42	7,20	1,0244	6,09	5,94
1,0402	10,05	9,66	1,0349	8,72	8,43	1,0296	7,39	7,18	1,0243	6,06	5,92
1,0401	10,03	9,64	1,0348	8,69	8,40	1,0295	7,37	7,15	1,0242	6,04	5,90
1,0400	10,00	9,62	1,0347	8,67	8,38	1,0294	7,34	7,13	1,0241	6,01	5,87
1,0399	9,97	9,59	1,0346	8,64	8,36	1,0293	7,32	7,11	1,0240	5,99	5,85
1,0398	9,95	9,57	1,0345	8,62	8,33	1,0292	7,29	7,08	1,0239	5,96	5,82
1,0397	9,92	9,55	1,0344	8,59	8,31	1,0291	7,27	7,06	1,0238	5,94	5,80
1,0396	9,90	9,52	1,0343	8,57	8,28	1,0290	7,24	7,04	1,0237	5,91	5,78
1,0395	9,87	9,50	1,0342	8,54	8,26	1,0289	7,22	7,01	1,0236	5,89	5,75
1,0394	9,85	9,48	1,0341	8,52	8,24	1,0288	7,19	6,99	1,0235	5,86	5,73
1,0393	9,82	9,45	1,0340	8,49	8,21	1,0287	7,16	6,97	1,0234	5,84	5,70
1,0392	9,80	9,43	1,0339	8,47	8,19	1,0286	7,14	6,94	1,0233	5,81	5,68
1,0391	9,77	9,41	1,0338	8,44	8,17	1,0285	7,11	6,92	1,0232	5,79	5,66
1,0390	9,75	9,38	1,0337	8,42	8,14	1,0284	7,09	6,89	1,0231	5,76	5,63
1,0389	9,72	9,36	1,0336	8,39	8,12	1,0283	7,06	6,87	1,0230	5,74	5,61
1,0388	9,70	9,34	1,0335	8,37	8,10	1,0282	7,04	6,85	1,0229	5,71	5,59
1,0387	9,67	9,31	1,0334	8,34	8,07	1,0281	7,01	6,82	1,0228	5,69	5,56
1,0386	9,65	9,29	1,0333	8,32	8,05	1,0280	6,99	6,80	1,0227	5,66	5,54
1,0385	9,62	9,27	1,0332	8,29	8,03	1,0279	6,96	6,78	1,0226	5,64	5,51
1,0384	9,60	9,24	1,0331	8,27	8,00	1,0278	6,94	6,75	1,0225	5,61	5,49
1,0383	9,57	9,22	1,0330	8,24	7,98	1,0277	6,91	6,73	1,0224	5,59	5,47
1,0382	9,55	9,20	1,0329	8,22	7,96	1,0276	6,89	6,70	1,0223	5,56	5,44
1,0381	9,52	9,17	1,0328	8,19	7,93	1,0275	6,86	6,68	1,0222	5,54	5,42
1,0380	9,50	9,15	1,0327	8,17	7,91	1,0274	6,84	6,66	1,0221	5,51	5,39
1,0379	9,47	9,13	1,0326	8,14	7,89	1,0273	6,81	6,63	1,0220	5,49	5,37
1,0378	9,45	9,10	1,0325	8,12	7,86	1,0272	6,79	6,61	1,0219	5,46	5,35
1,0377	9,42	9,08	1,0324	8,09	7,84	1,0271	6,76	6,59	1,0218	5,44	5,32
1,0376	9,40	9,06	1,0323	8,07	7,81	1,0270	6,74	6,56	1,0217	5,41	5,30
1,0375	9,37	9,03	1,0322	8,04	7,79	1,0269	6,71	6,54	1,0216	5,39	5,27
1,0374	9,35	9,01	1,0321	8,02	7,77	1,0268	6,69	6,51	1,0215	5,36	5,25
1,0373	9,32	8,99	1,0320	7,99	7,74	1,0267	6,66	6,49	1,0214	5,34	5,23
1,0372	9,30	8,96	1,0319	7,97	7,72	1,0266	6,64	6,47	1,0213	5,31	5,20

Digitized by Google

Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g	Spez. Gewicht $d\frac{15}{16}$	Extrakt in 100 cc Würze g	Extrakt in 100 g Würze g
1,0212	5,29	5,18	1,0159	3,96	3,90	1,0106	2,64	2,61	1,0053	1,32	1,31
1,0211	5,26	5,15	1,0158	3,94	3,88	1,0105	2,62	2,59	1,0052	1,29	1,29
1,0210	5,24	5,13	1,0157	3,91	3,85	1,0104	2,59	2,56	1,0051	1,27	1,26
1,0209	5,21	5,11	1,0156	3,89	3,83	1,0103	2,57	2,54	1,0050	1,24	1,24
1,0208	5,19	5,08	1,0155	3,86	3,80	1,0102	2,54	2,51	1,0049	1,22	1,21
1,0207	5,16	5,06	1,0154	3,84	3,78	1,0101	2,52	2,49	1,0048	1,19	1,19
1,0206	5,14	5,03	1,0153	3,81	3,76	1,0100	2,49	2,47	1,0047	1,17	1,16
1,0205	5,11	5,01	1,0152	3,79	3,73	1,0099	2,47	2,44	1,0046	1,14	1,14
1,0204	5,09	4,99	1,0151	3,76	3,71	1,0098	2,44	2,42	1,0045	1,12	1,12
1,0203	5,06	4,96	1,0150	3,74	3,68	1,0097	2,42	2,39	1,0044	1,10	1,09
1,0202	5,04	4,94	1,0149	3,71	3,66	1,0096	2,39	2,37	1,0043	1,07	1,07
1,0201	5,01	4,91	1,0148	3,69	3,63	1,0095	2,37	2,34	1,0042	1,05	1,04
1,0200	4,99	4,89	1,0147	3,66	3,61	1,0094	2,34	2,32	1,0041	1,02	1,02
1,0199	4,96	4,87	1,0146	3,64	3,59	1,0093	2,32	2,29	1,0040	1,00	0,99
1,0198	4,94	4,84	1,0145	3,61	3,56	1,0092	2,29	2,27	1,0039	0,97	0,97
1,0197	4,91	4,82	1,0144	3,59	3,54	1,0091	2,27	2,25	1,0038	0,95	0,94
1,0196	4,89	4,79	1,0143	3,56	3,51	1,0090	2,24	2,22	1,0037	0,92	0,92
1,0195	4,86	4,77	1,0142	3,54	3,49	1,0089	2,22	2,20	1,0036	0,90	0,89
1,0194	4,84	4,75	1,0141	3,51	3,46	1,0088	2,19	2,17	1,0035	0,87	0,87
1,0193	4,81	4,72	1,0140	3,49	3,44	1,0087	2,17	2,15	1,0034	0,85	0,84
1,0192	4,79	4,70	1,0139	3,46	3,42	1,0086	2,14	2,12	1,0033	0,82	0,82
1,0191	4,76	4,67	1,0138	3,44	3,39	1,0085	2,12	2,10	1,0032	0,80	0,79
1,0190	4,74	4,65	1,0137	3,41	3,37	1,0084	2,09	2,07	1,0031	0,77	0,77
1,0189	4,71	4,63	1,0136	3,39	3,34	1,0083	2,07	2,05	1,0030	0,75	0,74
1,0188	4,69	4,60	1,0135	3,36	3,32	1,0082	2,04	2,03	1,0029	0,72	0,72
1,0187	4,66	4,58	1,0134	3,34	3,29	1,0081	2,02	2,00	1,0028	0,70	0,69
1,0186	4,64	4,55	1,0133	3,31	3,27	1,0080	1,99	1,98	1,0027	0,67	0,67
1,0185	4,61	4,53	1,0132	3,29	3,25	1,0079	1,97	1,95	1,0026	0,65	0,65
1,0184	4,59	4,50	1,0131	3,26	3,22	1,0078	1,94	1,93	1,0025	0,62	0,62
1,0183	4,56	4,48	1,0130	3,24	3,20	1,0077	1,92	1,90	1,0024	0,60	0,60
1,0182	4,54	4,46	1,0129	3,21	3,17	1,0076	1,89	1,88	1,0023	0,57	0,57
1,0181	4,51	4,43	1,0128	3,19	3,15	1,0075	1,87	1,85	1,0022	0,55	0,55
1,0180	4,49	4,41	1,0127	3,16	3,12	1,0074	1,84	1,83	1,0021	0,52	0,52
1,0179	4,46	4,38	1,0126	3,14	3,10	1,0073	1,82	1,80	1,0020	0,50	0,50
1,0178	4,44	4,36	1,0125	3,11	3,08	1,0072	1,79	1,78	1,0019	0,47	0,47
1,0177	4,41	4,34	1,0124	3,09	3,05	1,0071	1,77	1,76	1,0018	0,45	0,45
1,0176	4,39	4,31	1,0123	3,06	3,03	1,0070	1,74	1,73	1,0017	0,42	0,42
1,0175	4,36	4,29	1,0122	3,04	3,00	1,0069	1,72	1,71	1,0016	0,40	0,40
1,0174	4,34	4,26	1,0121	3,01	2,98	1,0068	1,69	1,68	1,0015	0,37	0,37
1,0173	4,31	4,24	1,0120	2,99	2,95	1,0067	1,67	1,66	1,0014	0,35	0,35
1,0172	4,29	4,22	1,0119	2,96	2,93	1,0066	1,64	1,63	1,0013	0,32	0,32
1,0171	4,26	4,19	1,0118	2,94	2,91	1,0065	1,62	1,61	1,0012	0,30	0,30
1,0170	4,24	4,17	1,0117	2,91	2,88	1,0064	1,59	1,58	1,0011	0,27	0,27
1,0169	4,21	4,14	1,0116	2,89	2,86	1,0063	1,57	1,56	1,0010	0,25	0,25
1,0168	4,19	4,12	1,0115	2,86	2,83	1,0062	1,54	1,53	1,0009	0,22	0,22
1,0167	4,16	4,09	1,0114	2,84	2,81	1,0061	1,52	1,51	1,0008	0,20	0,20
1,0166	4,14	4,07	1,0113	2,81	2,78	1,0060	1,49	1,48	1,0007	0,17	0,17
1,0165	4,11	4,05	1,0112	2,79	2,76	1,0059	1,47	1,46	1,0006	0,15	0,15
1,0164	4,09	4,02	1,0111	2,77	2,73	1,0058	1,44	1,44	1,0005	0,12	0,12
1,0163	4,06	4,00	1,0110	2,74	2,71	1,0057	1,42	1,41	1,0004	0,10	0,10
1,0162	4,04	3,97	1,0109	2,72	2,69	1,0056	1,39	1,39	1,0003	0,07	0,07
1,0161	4,01	3,95	1,0108	2,69	2,66	1,0055	1,37	1,36	1,0002	0,05	0,05
1,0160	3,99	3,93	1,0107	2,67	2,64	1,0054	1,34	1,34	1,0001	0,02	0,02

Digitized by Google

Tabelle XIV.

Bestimmung des procentischen Trocken- und Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln aus dem spez. Gewicht nach M. Märcker, P. Behrend und A. Morgen.

Spez. Gewicht	Trockensubstanz %	Stärkemehl %	Spez. Gewicht	Trockensubstanz %	Stärkemehl %
1,080	19,7	13,9	1,120	28,3	22,5
081	19,9	14,1	121	28,5	22,7
082	20,1	14,3	122	28,7	22,9
083	20,3	14,5	123	28,9	23,1
084	20,5	14,7	124	29,1	23,3
085	20,7	14,9	125	29,3	23,5
086	20,9	15,1	126	29,5	23,7
087	21,2	15,4	127	29,8	24,0
088	21,4	15,6	128	30,0	24,2
089	21,6	15,8	129	30,2	24,4
1,090	21,8	16,0	1,130	30,4	24,6
091	22,0	16,2	131	30,6	24,8
092	22,2	16,4	132	30,8	25,0
093	22,4	16,6	133	31,0	25,2
094	22,7	16,9	134	31,3	25,5
095	22,9	17,1	135	31,5	25,7
096	23,1	17,3	136	31,7	25,9
097	23,3	17,5	137	31,9	26,1
098	23,5	17,7	138	32,1	26,3
099	23,7	17,9	139	32,3	26,5
1,100	24,0	18,2	1,140	32,5	26,7
101	24,2	18,4	141	32,8	27,0
102	24,4	18,6	142	33,0	27,2
103	24,6	18,8	143	33,2	27,4
104	24,8	19,0	144	33,4	27,6
105	25,0	19,2	145	33,6	27,8
106	25,2	19,4	146	33,8	28,0
107	25,5	19,7	147	34,1	28,3
108	25,7	19,9	148	34,3	28,5
109	25,9	20,1	149	34,5	28,7
1,110	26,1	20,3	1,150	34,7	28,9
111	26,3	20,5	151	34,9	29,1
112	26,5	20,7	152	35,1	29,3
113	26,7	20,9	153	35,4	29,6
114	26,9	21,1	154	35,6	29,8
115	27,2	21,4	155	35,8	30,0
116	27,4	21,6	156	36,0	30,2
117	27,6	21,8	157	36,2	30,4
118	27,8	22,0	158	36,4	30,6
119	28,0	22,2	159	36,6	30,8

Digitized by Google

Tabelle XV.

Bestimmung des Alkohols in Gewichts- und Vol.-Proc. aus dem spez. Gewicht nach O. Hehner (bei 15,5° C.).

Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols
1,0000	0,00	0,00						
0,9999	0,05	0,07	0,9959	2,33	2,93	0,9919	4,69	5,86
8	0,11	0,13	8	2,39	3,00	8	4,75	5,94
7	0,16	0,20	7	2,44	3,07	7	4,81	6,02
6	0,21	0,26	6	2,50	3,14	6	4,87	6,10
5	0,26	0,33	5	2,56	3,21	5	4,94	6,17
4	0,32	0,40	4	2,61	3,28	4	5,00	6,24
3	0,37	0,46	3	2,67	3,35	3	5,06	6,32
2	0,42	0,53	2	2,72	3,42	2	5,12	6,40
1	0,47	0,60	1	2,78	3,49	1	5,19	6,48
0	0,53	0,66	0	2,83	3,55	0	5,25	6,55
0,9989	0,58	0,73	0,9949	2,89	3,62	0,9909	5,31	6,63
8	0,63	0,79	8	2,94	3,69	8	5,37	6,71
7	0,68	0,86	7	3,00	3,76	7	5,44	6,78
6	0,74	0,93	6	3,06	3,83	6	5,50	6,86
5	0,79	0,99	5	3,12	3,90	5	5,56	6,94
4	0,84	1,06	4	3,18	3,98	4	5,62	7,01
3	0,89	1,13	3	3,24	4,05	3	5,69	7,09
2	0,95	1,19	2	3,29	4,12	2	5,75	7,17
1	1,00	1,26	1	3,35	4,20	1	5,81	7,25
0	1,06	1,34	0	3,41	4,27	0	5,87	7,32
0,9979	1,12	1,42	0,9939	3,47	4,34	0,9899	5,94	7,40
8	1,19	1,49	8	3,53	4,42	8	6,00	7,48
7	1,25	1,57	7	3,59	4,49	7	6,07	7,57
6	1,31	1,65	6	3,65	4,56	6	6,14	7,66
5	1,37	1,73	5	3,71	4,63	5	6,21	7,74
4	1,44	1,81	4	3,76	4,71	4	6,28	7,83
3	1,50	1,88	3	3,82	4,78	3	6,36	7,92
2	1,56	1,96	2	3,88	4,85	2	6,43	8,01
1	1,62	2,04	1	3,94	4,93	1	6,50	8,10
0	1,69	2,12	0	4,00	5,00	0	6,57	8,18
0,9969	1,75	2,20	0,9929	4,06	5,08	0,9889	6,64	8,27
8	1,81	2,27	8	4,12	5,16	8	6,71	8,36
7	1,87	2,35	7	4,19	5,24	7	6,78	8,45
6	1,94	2,43	6	4,25	5,32	6	6,86	8,54
5	2,00	2,51	5	4,31	5,39	5	6,93	8,63
4	2,06	2,58	4	4,37	5,47	4	7,00	8,72
3	2,11	2,62	3	4,44	5,55	3	7,07	8,80
2	2,17	2,72	2	4,50	5,63	2	7,13	8,88
1	2,22	2,79	1	4,56	5,71	1	7,20	8,96
0	2,28	2,86	0	4,62	5,78	0	7,27	9,04

Digitized by Google

Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols
0,9879	**7,33**	**9,13**	**0,9829**	**10,92**	**13,52**	**0,9779**	**14,90**	**18,36**
8	7,40	9,21	8	11,00	13,62	8	15,00	18,48
7	7,47	9,29	7	11,08	13,71	7	15,08	18,58
6	7,53	9,37	6	11,15	13,81	6	15,17	18,68
5	7,60	9,45	5	11,23	13,90	5	15,25	18,78
4	7,67	9,54	4	11,31	13,99	4	15,33	18,88
3	7,73	9,62	3	11,38	14,09	3	15,42	18,98
2	7,80	9,70	2	11,46	14,18	2	15,50	19,08
1	7,87	9,78	1	11,54	14,27	1	15,58	19,18
0	7,93	9,86	0	11,62	14,37	0	15,67	19,28
0,9869	**8,00**	**9,95**	**0,9819**	**11,69**	**14,46**	**0,9769**	**15,75**	**19,39**
8	8,07	10,03	8	11,77	14,56	8	15,83	19,49
7	8,14	10,12	7	11,85	14,65	7	15,92	19,59
6	8,21	10,21	6	11,92	14,74	6	16,00	19,68
5	8,29	10,30	5	12,00	14,84	5	16,08	19,78
4	8,36	10,38	4	12,08	14,93	4	16,15	19,87
3	8,43	10,47	3	12,15	15,02	3	16,23	19,96
2	8,50	10,56	2	12,23	15,12	2	16,31	20,06
1	8,57	10,65	1	12,31	15,21	1	16,38	20,15
0	8,64	10,73	0	12,38	15,30	0	16,46	20,24
0,9859	**8,71**	**10,82**	**0,9809**	**12,46**	**15,40**	**0,9759**	**16,54**	**20,33**
8	8,79	10,91	8	12,54	15,49	8	16,62	20,43
7	8,86	11,00	7	12,62	15,58	7	16,69	20,52
6	8,93	11,08	6	12,69	15,68	6	16,77	20,61
5	9,00	11,17	5	12,77	15,77	5	16,85	20,71
4	9,07	11,26	4	12,85	15,86	4	16,92	20,80
3	9,14	11,35	3	12,92	15,96	3	17,00	20,89
2	9,21	11,44	2	13,00	16,05	2	17,08	20,99
1	9,29	11,52	1	13,08	16,15	1	17,17	21,09
0	9,36	11,61	0	13,15	16,24	0	17,25	21,19
0,9849	**9,43**	**11,70**	**0,9799**	**13,23**	**16,33**	**0,9749**	**17,33**	**21,29**
8	9,50	11,79	8	13,31	16,43	8	17,42	21,39
7	9,57	11,87	7	13,38	16,52	7	17,50	21,49
6	9,64	11,96	6	13,46	16,61	6	17,58	21,59
5	9,71	12,05	5	13,54	16,70	5	17,67	21,69
4	9,79	12,13	4	13,62	16,80	4	17,75	21,79
3	9,86	12,22	3	13,69	16,89	3	17,83	21,89
2	9,93	12,31	2	13,77	16,98	2	17,92	21,99
1	10,00	12,40	1	13,85	17,08	1	18,00	22,09
0	10,08	12,49	0	13,92	17,17	0	18,08	22,18
0,9839	**10,15**	**12,58**	**0,9789**	**14,00**	**17,26**	**0,9739**	**18,15**	**22,27**
8	10,23	12,68	8	14,09	17,37	8	18,23	22,36
7	10,31	12,77	7	14,18	17,48	7	18,31	22,46
6	10,38	12,87	6	14,27	17,59	6	18,38	22,55
5	10,46	12,96	5	14,36	17,70	5	18,46	22,64
4	10,54	13,05	4	14,45	17,81	4	18,54	22,73
3	10,62	13,15	3	14,55	17,92	3	18,62	22,82
2	10,69	13,24	2	14,64	18,03	2	18,69	22,92
1	10,77	13,34	1	14,73	18,14	1	18,77	23,01
0	10,85	13,43	0	14,82	18,25	0	18,85	23,10

Digitized by Google

Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols
0,9729	**18,92**	**23,19**	**0,9679**	**22,92**	**27,95**	**0,9629**	**26,60**	**32,27**
8	19,00	23,28	8	23,00	28,04	8	26,67	32,34
7	19,08	23,38	7	23,08	28,13	7	26,73	32,42
6	19,17	23,48	6	23,15	28,22	6	26,80	32,50
5	19,25	23,58	5	23,23	28,31	5	26,87	32,58
4	19,33	23,68	4	23,31	28,41	4	26,93	32,65
3	19,42	23,78	3	23,38	28,50	3	27,00	32,73
2	19,50	23,88	2	23,46	28,59	2	27,07	32,81
1	19,58	23,98	1	23,54	28,68	1	27,14	32,90
0	19,67	24,08	0	23,62	28,77	0	27,21	32,98
0,9719	**19,75**	**24,18**	**0,9669**	**23,69**	**28,86**	**0,9619**	**27,29**	**33,06**
8	19,83	24,28	8	23,77	28,95	8	27,36	33,15
7	19,92	24,38	7	23,85	29,04	7	27,43	33,23
6	20,00	24,48	6	23,92	29,13	6	27,50	33,31
5	20,08	24,58	5	24,00	29,22	5	27,57	33,39
4	20,17	24,68	4	24,08	29,31	4	27,64	33,48
3	20,25	24,78	3	24,15	29,40	3	27,71	33,56
2	20,33	24,88	2	24,23	29,49	2	27,79	33,64
1	20,42	24,98	1	24,31	29,58	1	27,86	33,73
0	20,50	25,07	0	24,38	29,67	0	27,93	33,81
0,9709	**20,58**	**25,17**	**0,9659**	**24,46**	**29,76**	**0,9609**	**28,00**	**33,89**
8	20,67	25,27	8	24,54	29,86	8	28,06	33,97
7	20,75	25,37	7	24,62	29,95	7	28,12	34,04
6	20,83	25,47	6	24,69	30,04	6	28,19	34,11
5	20,92	25,57	5	24,77	30,13	5	28,25	34,18
4	21,00	25,67	4	24,85	30,22	4	28,31	34,25
3	21,08	25,76	3	24,92	30,31	3	28,37	34,33
2	21,15	25,86	2	25,00	30,40	2	28,44	34,40
1	21,23	25,95	1	25,07	30,48	1	28,50	34,47
0	21,31	26,04	0	25,14	30,57	0	28,56	34,54
0,9699	**21,38**	**26,13**	**0,9649**	**25,21**	**30,65**	**0,9599**	**28,62**	**34,61**
8	21,46	26,22	8	25,29	30,73	8	28,69	34,69
7	21,54	26,31	7	25,36	30,82	7	28,75	34,76
6	21,62	26,40	6	25,43	30,90	6	28,81	34,83
5	21,69	26,49	5	25,50	30,98	5	28,87	34,90
4	21,77	26,58	4	25,57	31,07	4	28,94	34,97
3	21,85	26,67	3	25,64	31,15	3	29,00	35,05
2	21,92	26,77	2	25,71	31,23	2	29,07	35,12
1	22,00	26,86	1	25,79	31,32	1	29,13	35,20
0	22,08	26,95	0	25,86	31,40	0	29,20	35,28
0,9689	**22,15**	**27,04**	**0,9639**	**25,93**	**31,48**	**0,9589**	**29,27**	**35,35**
8	22,23	27,13	8	26,00	31,57	8	29,33	35,43
7	22,31	27,22	7	26,07	31,65	7	29,40	35,51
6	22,38	27,31	6	26,13	31,72	6	29,47	35,58
5	22,46	27,40	5	26,20	31,80	5	29,53	35,66
4	22,54	27,49	4	26,27	31,88	4	29,60	35,74
3	22,62	27,59	3	26,33	31,96	3	29,67	35,81
2	22,69	27,68	2	26,40	32,03	2	29,73	35,89
1	22,77	27,77	1	26,47	32,11	1	29,80	35,97
0	22,85	27,86	0	26,53	32,19	0	29,87	36,04

Digitized by Google

Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols
0,9579	**29,93**	**36,12**	**0,9529**	**32,94**	**39,54**	**0,9479**	**35,55**	**42,45**
8	30,00	36,20	8	33,00	39,61	8	35,60	42,51
7	30,06	36,26	7	33,06	39,68	7	35,65	42,56
6	30,11	36,32	6	33,12	39,74	6	35,70	42,62
5	30,17	36,39	5	33,18	39,81	5	35,75	42,67
4	30,22	36,45	4	33,24	39,87	4	35,80	42,73
3	30,28	36,51	3	33,29	39,94	3	35,85	42,78
2	30,33	36,57	2	33,35	40,01	2	35,90	42,84
1	30,39	36,64	1	33,41	40,07	1	35,95	42,89
0	30,44	36,70	0	33,47	40,14	0	36,00	42,95
0,9569	**30,50**	**36,76**	**0,9519**	**33,53**	**40,20**	**0,9469**	**36,06**	**43,01**
8	30,56	36,83	8	33,59	40,27	8	36,11	43,07
7	30,61	36,89	7	33,65	40,34	7	36,17	43,13
6	30,67	36,95	6	33,71	40,40	6	36,22	43,19
5	30,72	37,02	5	33,76	40,47	5	36,28	43,26
4	30,78	37,08	4	33,82	40,53	4	36,33	43,32
3	30,83	37,14	3	33,88	40,60	3	36,39	43,38
2	30,89	37,20	2	33,94	40,67	2	36,44	43,44
1	30,94	37,27	1	34,00	40,74	1	36,50	43,50
0	31,00	37,34	0	34,05	40,79	0	36,56	43,56
0,9559	**31,06**	**37,41**	**0,9509**	**34,10**	**40,84**	**0,9459**	**36,61**	**43,63**
8	31,12	37,48	8	34,14	40,90	8	36,67	43,69
7	31,19	37,55	7	34,19	40,95	7	36,72	43,75
6	31,25	37,62	6	34,24	41,00	6	36,78	43,81
5	31,31	37,69	5	34,29	41,05	5	36,83	43,87
4	31,37	37,76	4	34,33	41,11	4	36,89	43,93
3	31,44	37,83	3	34,38	41,16	3	36,94	44,00
2	31,50	37,90	2	34,43	41,21	2	37,00	44,06
1	31,56	37,97	1	34,48	41,26	1	37,06	44,12
0	31,62	38,04	0	34,52	41,32	0	37,11	44,18
0,9549	**31,69**	**38,11**	**0,9499**	**34,57**	**41,37**	**0,9449**	**37,17**	**44,24**
8	31,75	38,18	8	34,62	41,42	8	37,22	44,30
7	31,81	38,25	7	34,67	41,48	7	37,28	44,36
6	31,87	38,33	6	34,71	41,53	6	37,33	44,43
5	31,94	38,40	5	34,76	41,58	5	37,39	44,49
4	32,00	38,47	4	34,81	41,63	4	37,44	44,55
3	32,06	38,53	3	34,86	41,69	3	37,50	44,61
2	32,12	38,60	2	34,90	41,74	2	37,56	44,67
1	32,19	38,68	1	34,95	41,79	1	37,61	44,73
0	32,25	38,75	0	35,00	41,84	0	37,67	44,79
0,9539	**32,31**	**38,82**	**0,9489**	**35,05**	**41,90**	**0,9439**	**37,72**	**44,86**
8	32,37	38,89	8	35,10	41,95	8	37,78	44,92
7	32,44	38,96	7	35,15	42,01	7	37,83	44,98
6	32,50	39,04	6	35,20	42,06	6	37,89	45,04
5	32,56	39,11	5	35,25	42,12	5	37,94	45,10
4	32,62	39,18	4	35,30	42,17	4	38,00	45,16
3	32,69	39,25	3	35,35	42,23	3	38,06	45,22
2	32,75	39,32	2	35,40	42,29	2	38,11	45,28
1	32,81	39,40	1	35,45	42,34	1	38,17	45,34
0	32,87	39,47	0	35,50	42,40	0	38,22	45,41

Digitized by Google

Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols
0,9429	**38,28**	**45,47**	**0,9379**	**40,85**	**48,26**	**0,9329**	**43,29**	**50,87**
8	38,33	45,53	8	40,90	48,32	8	43,33	50,92
7	38,39	45,59	7	40,95	48,37	7	43,39	50,97
6	38,44	45,65	6	41,00	48,43	6	43,43	51,02
5	38,50	45,71	5	41,05	48,48	5	43,48	51,07
4	38,56	45,77	4	41,10	48,54	4	43,52	51,12
3	38,61	45,83	3	41,15	48,59	3	43,57	51,17
2	38,67	45,89	2	41,20	48,64	2	43,62	51,22
1	38,72	45,95	1	41,25	48,70	1	43,67	51,27
0	38,78	46,02	0	41,30	48,75	0	43,71	51,32
0,9419	**38,83**	**46,08**	**0,9369**	**41,35**	**48,80**	**0,9319**	**43,76**	**51,38**
8	38,89	46,14	8	41,40	48,86	8	43,81	51,43
7	38,94	46,20	7	41,45	48,91	7	43,86	51,48
6	39,00	46,26	6	41,50	48,97	6	43,90	51,53
5	39,05	46,32	5	41,55	49,02	5	43,95	51,58
4	39,10	46,37	4	41,60	49,07	4	44,00	51,63
3	39,15	46,42	3	41,65	49,13	3	44,05	51,68
2	39,20	46,48	2	41,70	49,18	2	44,09	51,72
1	39,25	46,53	1	41,75	49,23	1	44,14	51,77
0	39,30	46,59	0	41,80	49,29	0	44,18	51,82
0,9409	**39,35**	**46,64**	**0,9359**	**41,85**	**49,34**	**0,9309**	**44,23**	**51,87**
8	39,40	46,70	8	41,90	49,40	8	44,27	51,91
7	39,45	46,75	7	41,95	49,45	7	44,32	51,96
6	39,50	46,80	6	42,00	49,50	6	44,36	52,01
5	39,55	46,86	5	42,05	49,55	5	44,41	52,06
4	39,60	46,91	4	42,10	49,61	4	44,46	52,10
3	39,65	46,97	3	42,14	49,66	3	44,50	52,15
2	39,70	47,02	2	42,19	49,71	2	44,55	52,20
1	39,75	47,08	1	42,24	49,76	1	44,59	52,25
0	39,80	47,13	0	42,29	49,81	0	44,64	52,29
0,9399	**39,85**	**47,18**	**0,9349**	**42,33**	**49,86**	**0,9299**	**44,68**	**52,34**
8	39,90	47,24	8	42,38	49,91	8	44,73	52,39
7	39,95	47,29	7	42,43	49,96	7	44,77	52,44
6	40,00	47,35	6	42,48	50,01	6	44,82	52,48
5	40,05	47,40	5	42,52	50,06	5	44,86	52,53
4	40,10	47,45	4	42,57	50,11	4	44,91	52,58
3	40,15	47,51	3	42,62	50,16	3	44,96	52,63
2	40,20	47,56	2	42,67	50,21	2	45,00	52,68
1	40,25	47,62	1	42,71	50,26	1	45,05	52,72
0	40,30	47,67	0	42,76	50,31	0	45,09	52,77
0,9389	**40,35**	**47,72**	**0,9339**	**42,81**	**50,37**	0,9280	45,55	53,24
8	40,40	47,78	8	42,86	50,42	70	46,00	53,72
7	40,45	47,83	7	42,90	50,47	60	46,46	54,19
6	40,50	47,89	6	42,95	50,52	50	46,91	54,66
5	40,55	47,94	5	43,00	50,57	40	47,36	55,13
4	40,60	47,99	4	43,05	50,62	30	47,82	55,60
3	40,65	48,05	3	43,10	50,67	20	48,27	56,07
2	40,70	48,10	2	43,14	50,72	10	48,73	56,54
1	40,75	48,16	1	43,19	50,77	00	49,16	56,98
0	40,80	48,21	0	43,24	50,82			

Digitized by Google

Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols	Spez. Gewicht bei 15,5° C.	Gewichtsprocente absoluten Alkohols	Volumprocente absoluten Alkohols
0,9190	49,64	57,45	60	68,38	75,45	30	86,04	90,29
80	50,09	57,92	50	68,79	75,83	20	86,42	90,58
70	50,52	58,36	40	69,21	76,20	10	86,81	90,88
60	50,96	58,80	30	69,63	76,57	00	87,19	91,17
50	51,38	59,22	20	70,04	76,94	0,8290	87,58	91,46
40	51,79	59,63	10	70,44	77,29	80	87,96	91,75
30	52,23	60,07	00	70,84	77,64	70	88,36	92,05
20	52,58	60,52	0,8690	71,25	78,00	60	88,76	92,36
10	53,13	60,97	80	71,67	78,36	50	89,16	92,66
00	53,57	61,40	70	72,09	78,73	40	89,54	92,94
0,9090	54,00	61,84	60	72,52	79,12	30	89,92	93,23
80	54,48	62,31	50	72,96	79,50	20	90,29	93,49
70	54,95	62,79	40	73,38	79,86	10	90,64	93,75
60	55,41	63,24	30	73,79	80,22	00	91,00	94,00
50	55,86	63,69	20	74,23	80,60	0,8190	91,36	94,26
40	56,32	64,14	10	74,68	81,00	80	91,71	94,51
30	56,77	64,58	00	75,14	81,40	70	92,07	94,76
20	57,21	65,01	0,8590	75,59	81,80	60	92,44	95,03
10	57,63	65,41	80	76,04	82,19	50	92,81	95,29
00	58,05	65,81	70	76,46	82,54	40	93,18	95,55
0,8990	58,50	66,25	60	76,88	82,90	30	93,55	95,82
80	58,95	66,69	50	77,29	83,25	20	93,92	96,08
70	59,39	67,11	40	77,71	83,60	10	94,28	96,32
60	59,83	67,53	30	78,12	83,94	00	94,62	96,55
50	60,26	67,93	20	78,52	84,27	0,8090	94,97	96,78
40	60,67	68,33	10	78,92	84,60	80	95,32	97,02
30	61,08	68,72	00	79,32	84,93	70	95,68	97,27
20	61,50	69,11	0,8490	79,72	85,26	60	96,03	97,51
10	61,92	69,50	80	80,13	85,59	50	96,37	97,73
00	62,36	69,92	70	80,54	85,94	40	96,70	97,94
0,8890	62,82	70,35	60	80,96	86,28	30	97,03	98,16
80	63,26	70,77	50	81,36	86,61	20	97,37	98,37
70	63,70	71,17	40	81,76	86,93	10	97,70	98,59
60	64,13	71,58	30	82,15	87,24	00	98,03	98,80
50	64,57	71,98	20	82,54	87,55	0,7990	98,34	98,98
40	65,00	72,38	10	82,92	87,85	80	98,66	99,16
30	65,42	72,77	00	83,31	88,16	70	98,97	99,35
20	65,83	73,15	0,8390	83,69	88,46	60	99,29	99,55
10	66,26	73,54	80	84,08	88,76	50	99,61	99,75
00	66,70	73,93	70	84,48	89,08	40	99,94	99,96
0,8790	67,13	74,33	60	84,88	89,39	**0,7939**	**99,97**	**99,98**
80	67,54	74,70	50	85,27	89,70		**Absolute**	**Alkohol**
70	67,96	75,08	40	85,65	89,99	**0,7938**	**100,00**	**100,00**

Digitized by Google

Tabelle XVI.

Baumhauer's Alkoholtabelle, berechnet für 15° C.

von Dr. Georg Holzner.

Spez. Gewicht	Gewichtsprocente	Spez. Gewicht	Gewichtsprocente	Spez. Gewicht	Gewichtsprocente
0,9981	1,01	0,9944	3,08	0,9907	5,31
0,9980	1,06	0,9943	3,14	0,9906	5,37
0,9979	1,12	0,9942	3,20	0,9905	5,44
0,9978	1,17	0,9941	3,26	0,9904	5,50
0,9977	1,22	0,9940	3,31	0,9903	5,56
0,9976	1,28	0,9939	3,37	0,9902	5,62
0,9975	1,33	0,9938	3,43	0,9901	5,69
0,9974	1,38	0,9937	3,49	0,9900	5,75
0,9973	1,44	0,9936	3,54	0,9899	5,82
0,9972	1,49	0,9935	3,60	0,9898	5,89
0,9971	1,54	0,9934	3,66	0,9897	5,95
0,9970	1,60	0,9933	3,72	0,9896	6,02
0,9969	1,65	0,9932	3,77	0,9895	6,09
0,9968	1,71	0,9931	3,83	0,9894	6,16
0,9967	1,77	0,9930	3,89	0,9893	6,22
0,9966	1,82	0,9929	3,95	0,9892	6,29
0,9965	1,88	0,9928	4,01	0,9891	6,36
0,9964	1,94	0,9927	4,07	0,9890	6,43
0,9963	2,00	0,9926	4,13	0,9889	6,50
0,9962	2,05	0,9925	4,19	0,9888	6,56
0,9961	2,11	0,9924	4,25	0,9887	6,63
0,9960	2,17	0,9923	4,31	0,9886	6,70
0,9959	2,22	0,9922	4,37	0,9885	6,77
0,9958	2,28	0,9921	4,44	0,9884	6,84
0,9957	2,34	0,9920	4,50	0,9883	6,90
0,9956	2,40	0,9919	4,56	0,9882	6,97
0,9955	2,45	0,9918	4,62	0,9881	7,04
0,9954	2,51	0,9917	4,68	0,9880	7,11
0,9953	2,57	0,9916	4,75	0,9879	7,17
0,9952	2,62	0,9915	4,81	0,9878	7,24
0,9951	2,68	0,9914	4,87	0,9877	7,31
0,9950	2,74	0,9913	4,93	0,9876	7,38
0,9949	2,80	0,9912	5,00	0,9875	7,45
0,9948	2,85	0,9911	5,06	0,9874	7,52
0,9947	2,91	0,9910	5,12	0,9873	7,58
0,9946	2,97	0,9909	5,18	0,9872	7,65
0,9945	3,03	0,9908	5,25	0,9871	7,72

Digitized by Google

Tabelle XVII.

Zusammenstellung der Angaben verschiedener Mostwagen.

Spez. Gewicht	Oechsle's Mostwage Grade	Klosterneuburger Mostwage Procent Zucker	Wagner's Mostwage Baumé'sche Grade	Balling's Saccharometer Procent Extraktgehalt	Spez. Gewicht	Oechsle's Mostwage Grade	Klosterneuburger Mostwage Procent Zucker	Wagner's Mostwage Baumé'sche Grade	Balling's Saccharometer Procent Extraktgehalt
1,051	51	10,5	7,0	12,5	1,091	91	18,3	12,0	21,7
1,052	52	10,7	7,1	12,8	1,092	92	18,5	12,1	21,9
1,053	53	10,9	7,3	13,0	1,093	93	18,6	12,3	22,2
1,054	54	11,1	7,4	13,2	1,094	94	18,8	12,4	22,4
1,055	55	11,3	7,5	13,5	1,095	95	18,9	12,5	22,6
1,056	56	11,5	7,6	13,7	1,096	96	19,0	12,6	22,8
1,057	57	11,7	7,7	14,0	1,097	97	19,2	12,7	23,0
1,058	58	12,0	7,9	14,2	1,098	98	19,3	12,8	23,2
1,059	59	12,2	8,0	14,4	1,099	99	19,5	13,0	23,5
1,060	60	12,4	8,15	14,7	1,100	100	19,7	13,1	23,7
1,061	61	12,6	8,3	14,9	1,101	101	19,9	13,2	23,9
1,062	62	12,8	8,4	15,1	1,102	102	20,1	13,3	24,1
1,063	63	13,0	8,5	15,4	1,103	103	20,3	13,4	24,3
1,064	64	13,3	8,65	15,6	1,104	104	20,5	13,5	24,5
1,065	65	13,5	8,8	15,8	1,105	105	20,8	13,7	24,8
1,066	66	13,7	8,9	16,1	1,106	106	21,0	13,8	25,0
1,067	67	13,9	9,0	16,3	1,107	107	21,2	13,9	25,2
1,068	68	14,1	9,1	16,5	1,108	108	21,4	14,0	25,4
1,069	69	14,2	9,25	16,8	1,109	109	21,6	14,1	25,6
1,070	70	14,4	9,4	17,0	1,110	110	21,8	14,3	25,8
1,071	71	14,6	9,5	17,2	1,111	111	22,0	14,4	26,1
1,072	72	14,8	9,6	17,5	1,112	112	22,2	14,5	26,3
1,073	73	15,0	9,75	17,7	1,113	113	22,4	14,6	26,5
1,074	74	15,2	9,9	17,9	1,114	114	22,6	14,7	26,7
1,075	75	15,4	10,0	18,1	1,115	115	22,8	14,8	26,9
1,076	76	15,6	10,2	18,4	1,116	116	23,0	14,9	27,1
1,077	77	15,8	10,3	18,6	1,117	117	23,2	15,1	27,3
1,078	78	15,9	10,4	18,8	1,118	118	23,5	15,2	27,5
1,079	79	16,1	10,5	19,0	1,119	119	23,8	15,3	27,8
1,080	80	16,3	10,6	19,3	1,120	120	24,1	15,4	28,0
1,081	81	16,5	10,8	19,5	1,121	121	24,3	15,6	28,2
1,082	82	16,7	10,9	19,7	1,122	122	24,6	15,7	28,4
1,083	83	16,9	11,1	20,0	1,123	123	24,9	15,8	28,6
1,084	84	17,1	11,2	20,2	1,124	124	25,2	15,9	28,8
1,085	85	17,3	11,3	20,4	1,125	125	25,5	16,0	29,0
1,086	86	17,4	11,4	20,6	1,126	126	25,8	16,1	29,2
1,087	87	17,6	11,5	20,8	1,127	127	26,0	16,2	29,4
1,088	88	17,8	11,7	21,1	1,128	128	26,2	16,4	29,7
1,089	89	18,0	11,8	21,3	1,129	129	26,4	16,5	29,9
1,090	90	18,2	11,9	21,5	1,130	130	26,8	16,6	30,1

Digitized by Google

Tabelle XVI.

Baumhauer's Alkoholtabelle, berechnet für 15° C.

von Dr. Georg Holzner.

Spez. Gewicht	Gewichtsprocente	Spez. Gewicht	Gewichtsprocente	Spez. Gewicht	Gewichtsprocente
0,9981	1,01	0,9944	3,08	0,9907	5,31
0,9980	1,06	0,9943	3,14	0,9906	5,37
0,9979	1,12	0,9942	3,20	0,9905	5,44
0,9978	1,17	0,9941	3,26	0,9904	5,50
0,9977	1,22	0,9940	3,31	0,9903	5,56
0,9976	1,28	0,9939	3,37	0,9902	5,62
0,9975	1,33	0,9938	3,43	0,9901	5,69
0,9974	1,38	0,9937	3,49	0,9900	5,75
0,9973	1,44	0,9936	3,54	0,9899	5,82
0,9972	1,49	0,9935	3,60	0,9898	5,89
0,9971	1,54	0,9934	3,66	0,9897	5,95
0,9970	1,60	0,9933	3,72	0,9896	6,02
0,9969	1,65	0,9932	3,77	0,9895	6,09
0,9968	1,71	0,9931	3,83	0,9894	6,16
0,9967	1,77	0,9930	3,89	0,9893	6,22
0,9966	1,82	0,9929	3,95	0,9892	6,29
0,9965	1,88	0,9928	4,01	0,9891	6,36
0,9964	1,94	0,9927	4,07	0,9890	6,43
0,9963	2,00	0,9926	4,13	0,9889	6,50
0,9962	2,05	0,9925	4,19	0,9888	6,56
0,9961	2,11	0,9924	4,25	0,9887	6,63
0,9960	2,17	0,9923	4,31	0,9886	6,70
0,9959	2,22	0,9922	4,37	0,9885	6,77
0,9958	2,28	0,9921	4,44	0,9884	6,84
0,9957	2,34	0,9920	4,50	0,9883	6,90
0,9956	2,40	0,9919	4,56	0,9882	6,97
0,9955	2,45	0,9918	4,62	0,9881	7,04
0,9954	2,51	0,9917	4,68	0,9880	7,11
0,9953	2,57	0,9916	4,75	0,9879	7,17
0,9952	2,62	0,9915	4,81	0,9878	7,24
0,9951	2,68	0,9914	4,87	0,9877	7,31
0,9950	2,74	0,9913	4,93	0,9876	7,38
0,9949	2,80	0,9912	5,00	0,9875	7,45
0,9948	2,85	0,9911	5,06	0,9874	7,52
0,9947	2,91	0,9910	5,12	0,9873	7,58
0,9946	2,97	0,9909	5,18	0,9872	7,65
0,9945	3,03	0,9908	5,25	0,9871	7,72

Digitized by Google

Tabelle XVII.

Zusammenstellung der Angaben verschiedener Mostwagen.

Spez. Gewicht	Oechsle's Mostwage Grade	Klosterneuburger Mostwage Procent Zucker	Wagner's Mostwage Baumé'sche Grade	Balling's Saccharometer Procent Extraktgehalt	Spez. Gewicht	Oechsle's Mostwage Grade	Klosterneuburger Mostwage Procent Zucker	Wagner's Mostwage Baumé'sche Grade	Balling's Saccharometer Procent Extraktgehalt
1,051	51	10,5	7,0	12,5	1,091	91	18,3	12,0	21,7
1,052	52	10,7	7,1	12,8	1,092	92	18,5	12,1	21,9
1,053	53	10,9	7,3	13,0	1,093	93	18,6	12,3	22,2
1,054	54	11,1	7,4	13,2	1,094	94	18,8	12,4	22,4
1,055	55	11,3	7,5	13,5	1,095	95	18,9	12,5	22,6
1,056	56	11,5	7,6	13,7	1,096	96	19,0	12,6	22,8
1,057	57	11,7	7,7	14,0	1,097	97	19,2	12,7	23,0
1,058	58	12,0	7,9	14,2	1,098	98	19,3	12,8	23,2
1,059	59	12,2	8,0	14,4	1,099	99	19,5	13,0	23,5
1,060	60	12,4	8,15	14,7	1,100	100	19,7	13,1	23,7
1,061	61	12,6	8,3	14,9	1,101	101	19,9	13,2	23,9
1,062	62	12,8	8,4	15,1	1,102	102	20,1	13,3	24,1
1,063	63	13,0	8,5	15,4	1,103	103	20,3	13,4	24,3
1,064	64	13,3	8,65	15,6	1,104	104	20,5	13,5	24,5
1,065	65	13,5	8,8	15,8	1,105	105	20,8	13,7	24,8
1,066	66	13,7	8,9	16,1	1,106	106	21,0	13,8	25,0
1,067	67	13,9	9,0	16,3	1,107	107	21,2	13,9	25,2
1,068	68	14,1	9,1	16,5	1,108	108	21,4	14,0	25,4
1,069	69	14,2	9,25	16,8	1,109	109	21,6	14,1	25,6
1,070	70	14,4	9,4	17,0	1,110	110	21,8	14,3	25,8
1,071	71	14,6	9,5	17,2	1,111	111	22,0	14,4	26,1
1,072	72	14,8	9,6	17,5	1,112	112	22,2	14,5	26,3
1,073	73	15,0	9,75	17,7	1,113	113	22,4	14,6	26,5
1,074	74	15,2	9,9	17,9	1,114	114	22,6	14,7	26,7
1,075	75	15,4	10,0	18,1	1,115	115	22,8	14,8	26,9
1,076	76	15,6	10,2	18,4	1,116	116	23,0	14,9	27,1
1,077	77	15,8	10,3	18,6	1,117	117	23,2	15,1	27,3
1,078	78	15,9	10,4	18,8	1,118	118	23,5	15,2	27,5
1,079	79	16,1	10,5	19,0	1,119	119	23,8	15,3	27,8
1,080	80	16,3	10,6	19,3	1,120	120	24,1	15,4	28,0
1,081	81	16,5	10,8	19,5	1,121	121	24,3	15,6	28,2
1,082	82	16,7	10,9	19,7	1,122	122	24,6	15,7	28,4
1,083	83	16,9	11,1	20,0	1,123	123	24,9	15,8	28,6
1,084	84	17,1	11,2	20,2	1,124	124	25,2	15,9	28,8
1,085	85	17,3	11,3	20,4	1,125	125	25,5	16,0	29,0
1,086	86	17,4	11,4	20,6	1,126	126	25,8	16,1	29,2
1,087	87	17,6	11,5	20,8	1,127	127	26,0	16,2	29,4
1,088	88	17,8	11,7	21,1	1,128	128	26,2	16,4	29,7
1,089	89	18,0	11,8	21,3	1,129	129	26,4	16,5	29,9
1,090	90	18,2	11,9	21,5	1,130	130	26,8	16,6	30,1

Digitized by Google

Tabelle XVIII.

Berechnung des Gehaltes der Düngemittel an Phosphorsäure bei Anwendung von 0,5 g Substanz nach W. Mielcke.

g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %
0,0400	5,12	0,0480	6,14	0,0560	7,17	0,0640	8,19	0,0720	9,22	0,0800	10,24
2	5,15	2	6,17	2	7,19	2	8,22	2	9,24	2	10,27
4	5,17	4	6,20	4	7,22	4	8,24	4	9,27	4	10,29
6	5,20	6	6,22	6	7,25	6	8,27	6	9,29	6	10,32
8	5,22	8	6,25	8	7,27	8	8,29	8	9,32	8	10,34
0,0410	5,25	0,0490	6,27	0,0570	7,30	0,0650	8,32	0,0730	9,34	0,0810	10,37
2	5,27	2	6,30	2	7,32	2	8,35	2	9,37	2	10,39
4	5,30	4	6,32	4	7,35	4	8,37	4	9,40	4	10,42
6	5,33	6	6,35	6	7,37	6	8,40	6	9,42	6	10,45
8	5,35	8	6,37	8	7,40	8	8,42	8	9,45	8	10,47
0,0420	5,38	0,0500	6,40	0,0580	7,42	0,0660	8,45	0,0740	9,47	0,0820	10,50
2	5,40	2	6,43	2	7,45	2	8,47	2	9,50	2	10,52
4	5,43	4	6,45	4	7,48	4	8,50	4	9,52	4	10,55
6	5,45	6	6,48	6	7,50	6	8,53	6	9,55	6	10,57
8	5,48	8	6,50	8	7,53	8	8,55	8	9,57	8	10,60
0,0430	5,50	0,0510	6,53	0,0590	7,55	0,0670	8,58	0,0750	9,60	0,0830	10,62
2	5,53	2	6,55	2	7,58	2	8,60	2	9,63	2	10,65
4	5,56	4	6,58	4	7,60	4	8,63	4	9,65	4	10,68
6	5,58	6	6,61	6	7,63	6	8,65	6	9,68	6	10,70
8	5,61	8	6,63	8	7,65	8	8,68	8	9,70	8	10,73
0,0440	5,63	0,0520	6,66	0,0600	7,68	0,0680	8,70	0,0760	9,73	0,0840	10,75
2	5,66	2	6,68	2	7,71	2	8,73	2	9,75	2	10,78
4	5,68	4	6,71	4	7,73	4	8,76	4	9,78	4	10,80
6	5,71	6	6,73	6	7,76	6	8,78	6	9,81	6	10,83
8	5,73	8	6,76	8	7,78	8	8,81	8	9,83	8	10,85
0,0450	5,76	0,0530	6,78	0,0610	7,81	0,0690	8,83	0,0770	9,86	0,0850	10,88
2	5,79	2	6,81	2	7,83	2	8,86	2	9,88	2	10,91
4	5,81	4	6,84	4	7,86	4	8,88	4	9,91	4	10,93
6	5,84	6	6,86	6	7,89	6	8,91	6	9,93	6	10,96
8	5,86	8	6,89	8	7,91	8	8,93	8	9,96	8	10,98
0,0460	5,89	0,0540	6,91	0,0620	7,94	0,0700	8,96	0,0780	9,98	0,0860	11,01
2	5,91	2	6,94	2	7,96	2	8,99	2	10,01	2	11,03
4	5,94	4	6,96	4	7,99	4	9,01	4	10,04	4	11,06
6	5,97	6	6,99	6	8,01	6	9,04	6	10,06	6	11,09
8	5,99	8	7,01	8	8,04	8	9,06	8	10,09	8	11,11
0,0470	6,02	0,0550	7,04	0,0630	8,06	0,0710	9,09	0,0790	10,11	0,0870	11,14
2	6,04	2	7,07	2	8,09	2	9,11	2	10,14	2	11,16
4	6,07	4	7,09	4	8,12	4	9,14	4	10,16	4	11,19
6	6,09	6	7,12	6	8,14	6	9,17	6	10,19	6	11,21
8	6,12	8	7,14	8	8,17	8	9,19	8	10,21	8	11,24

Digitized by Google

g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %
0,0880	11,26	0,0980	12,54	0,1080	13,82	0,1180	15,10	0,1280	16,38	0,1380	17,66
2	11,29	2	12,57	2	13,85	2	15,13	2	16,41	2	17,69
4	11,32	4	12,60	4	13,88	4	15,16	4	16,44	4	17,72
6	11,34	6	12,62	6	13,90	6	15,18	6	16,46	6	17,74
8	11,37	8	12,65	8	13,93	8	15,21	8	16,49	8	17,77
0,0890	11,39	0,0990	12,67	0,1090	13,95	0,1190	15,23	0,1290	16,51	0,1390	17,79
2	11,42	2	12,70	2	13,98	2	15,26	2	16,54	2	17,82
4	11,44	4	12,72	4	14,00	4	15,28	4	16,56	4	17,84
8	11,47	6	12,75	6	14,03	6	15,31	6	16,59	6	17,87
6	11,49	8	12,77	8	14,05	8	15,33	8	16,61	8	17,89
0,0900	11,52	0,1000	12,80	0,1100	14,08	0,1200	15,36	0,1300	16,64	0,1400	17,92
2	11,55	2	12,83	2	14,11	2	15,39	2	16,67	2	17,95
4	11,57	4	12,85	4	14,13	4	15,41	4	16,69	4	17,97
6	11,60	6	12,88	6	14,16	6	15,44	6	16,72	6	18,00
8	11,62	8	12,90	8	14,18	8	15,46	8	16,74	8	18,02
0,0910	11,65	0,1010	12,93	0,1110	14,21	0,1210	15,49	0,1310	16,77	0,1410	18,05
2	11,67	2	12,95	2	14,23	2	15,51	2	16,79	2	18,07
4	11,70	4	12,98	4	14,26	4	15,54	4	16,82	4	18,10
6	11,73	6	13,01	6	14,29	6	15,57	6	16,85	6	18,13
8	11,75	8	13,03	8	14,31	8	15,59	8	16,87	8	18,15
0,0920	11,78	0,1020	13,06	0,1120	14,34	0,1220	15,62	0,1320	16,90	0,1420	18,18
2	11,80	2	13,08	2	14,36	2	15,64	2	16,92	2	18,20
4	11,83	4	13,11	4	14,39	4	15,67	4	16,95	4	18,23
6	11,85	6	13,13	6	14,41	6	15,69	6	16,97	6	18,25
8	11,88	8	13,16	8	14,44	8	15,72	8	17,00	8	18,28
0,0930	11,90	0,1030	13,18	0,1130	14,46	0,1230	15,74	0,1330	17,02	0,1430	18,30
2	11,93	2	13,21	2	14,49	2	15,77	2	17,05	2	18,33
4	11,96	4	13,24	4	14,52	4	15,80	4	17,08	4	18,36
6	11,98	6	13,26	6	14,54	6	15,82	6	17,10	6	18,38
8	12,01	8	13,29	8	14,57	8	15,85	8	17,13	8	18,41
0,0940	12,03	0,1040	13,31	0,1140	14,59	0,1240	15,87	0,1340	17,15	0,1440	18,43
2	12,06	2	13,34	2	14,62	2	15,90	2	17,18	2	18,46
4	12,08	4	13,36	4	14,64	4	15,93	4	17,20	4	18,48
6	12,11	6	13,39	6	14,67	6	15,95	6	17,23	6	18,51
8	12,13	8	13,41	8	14,69	8	15,97	8	17,25	8	18,53
0,0950	12,16	0,1050	13,44	0,1150	14,72	0,1250	16,00	0,1350	17,28	0,1450	18,56
2	12,19	2	13,47	2	14,75	2	16,03	2	17,31	2	18,59
4	12,21	4	13,49	4	14,77	4	16,05	4	17,33	4	18,61
6	12,24	6	13,52	6	14,80	6	16,08	6	17,36	6	18,64
8	12,26	8	13,54	8	14,82	8	16,10	8	17,38	8	18,66
0,0960	12,29	0,1060	13,57	0,1160	14,85	0,1260	16,13	0,1360	17,41	0,1460	18,69
2	12,31	2	13,59	2	14,87	2	16,15	2	17,43	2	18,71
4	12,34	4	13,62	4	14,90	4	16,18	4	17,46	4	18,74
6	12,37	6	13,65	6	14,93	6	16,21	6	17,49	6	18,77
8	12,39	8	13,67	8	14,95	8	16,23	8	17,51	8	18,79
0,0970	12,42	0,1070	13,70	0,1170	14,98	0,1270	16,26	0,1370	17,54	0,1470	18,82
2	12,44	2	13,72	2	15,00	2	16,28	2	17,56	2	18,84
4	12,47	4	13,75	4	15,03	4	16,31	4	17,59	4	18,87
6	12,49	6	13,77	6	15,05	6	16,33	6	17,61	6	18,89
8	12,52	8	13,80	8	15,08	8	16,36	8	17,64	8	18,92

Digitized by Google

g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	g $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %
0,1480	18,94	0,1580	20,22	0,1680	21,50	0,1780	22,78	0,1880	24,06	0,1980	25,34
2	18,97	2	20,25	2	21,53	2	22,81	2	24,09	2	25,37
4	19,00	4	20,28	4	21,56	4	22,84	4	24,12	4	25,40
6	19,02	6	20,30	6	21,58	6	22,86	6	24,14	6	25,42
8	19,05	8	20,33	8	21,61	8	22,89	8	24,17	8	25,45
0,1490	19,07	0,1590	20,35	0,1690	21,63	0,1790	22,91	0,1890	24,19	0,1990	25,47
2	19,10	2	20,38	2	21,66	2	22,94	2	24,22	2	25,50
4	19,12	4	20,40	4	21,68	4	22,96	4	24,24	4	25,52
6	19,15	6	20,43	6	21,71	6	22,99	6	24,27	6	26,55
8	19,17	8	20,45	8	21,73	8	23,01	8	24,29	8	25,57
0,1500	19,20	0,1600	20,48	0,1700	21,76	0,1800	23,04	0,1900	24,32	0,2000	25,60
2	19,23	2	20,51	2	21,79	2	23,07	2	24,35	2	25,63
4	19,25	4	20,53	4	21,81	4	23,09	4	24,37	4	25,65
6	19,28	6	20,56	6	21,84	6	23,12	6	24,40	6	25,68
8	19,30	8	20,58	8	21,86	8	23,14	8	24,42	8	25,70
0,1510	19,33	0,1610	20,61	0,1710	21,89	0,1810	23,17	0,1910	24,45	0,2010	25,73
2	19,35	2	20,63	2	21,91	2	23,19	2	24,47	2	25,75
4	19,38	4	20,66	4	21,94	4	23,22	4	24,50	4	25,78
6	19,41	6	20,69	6	21,97	6	23,25	6	24,53	6	25,81
8	19,43	8	20,71	8	21,99	8	23,27	8	24,55	8	25,83
0,1520	19,46	0,1620	20,74	0,1720	22,02	0,1820	23,30	0,1920	24,58	0,2020	25,86
2	19,48	2	20,76	2	22,04	2	23,32	2	24,60	2	25,88
4	19,51	4	20,79	4	22,07	4	23,35	4	24,63	4	25,91
6	19,53	6	20,81	6	22,09	6	23,37	6	24,65	6	25,93
8	19,56	8	20,84	8	22,12	8	23,40	8	24,68	8	25,96
0,1530	19,58	0,1630	20,86	0,1730	22,14	0,1830	23,42	0,1930	24,71	0,2030	25,98
2	19,61	2	20,89	2	22,17	2	23,45	2	24,73	2	26,01
4	19,64	4	20,92	4	22,20	4	23,48	4	24,76	4	26,04
6	19,66	6	20,94	6	22,22	6	23,50	6	24,78	6	26,06
8	19,69	8	20,97	8	22,25	8	23,53	8	24,81	8	26,09
0,1540	19,71	0,1640	20,99	0,1740	22,27	0,1840	23,55	0,1940	24,83	0,2040	26,11
2	19,74	2	21,02	2	22,30	2	23,58	2	24,86	2	26,14
4	19,76	4	21,04	4	22,32	4	23,60	4	24,88	4	26,16
6	19,79	6	21,07	6	22,35	6	23,63	6	24,91	6	26,19
8	19,81	8	21,09	8	22,37	8	23,65	8	24,93	8	26,21
0,1550	19,84	0,1650	21,12	0,1750	22,40	0,1850	23,68	0,1950	24,96	0,2050	26,24
2	19,87	2	21,15	2	22,43	2	23,71	2	24,99	2	26,27
4	19,89	4	21,17	4	22,45	4	23,73	4	25,01	4	26,29
6	19,92	6	21,20	6	22,48	6	23,76	6	25,04	6	26,32
8	19,94	8	21,22	8	22,50	8	23,78	8	25,06	8	26,34
0,1560	19,97	0,1660	21,25	0,1760	22,53	0,1860	23,81	0,1960	25,09	0 2060	26,37
2	19,99	2	21,27	2	22,55	2	23,83	2	25,11	2	26,39
4	20,02	4	21,30	4	22,58	4	23,86	4	25,14	4	26,42
6	20,05	6	21,33	6	22,61	6	23,89	6	25,17	6	26,45
8	20,07	8	21,35	8	22,63	8	23,91	8	25,19	8	26,47
0,1570	20,10	0,1670	21,38	0,1770	22,66	0,1870	23,94	0,1970	25,22	0,2070	26,50
2	20,12	2	21,40	2	22,68	2	23,96	2	25,24	2	26,52
4	20,15	4	21,43	4	22,71	4	23,99	4	25,27	4	26,55
6	20,17	6	21,45	6	22,73	6	24,01	6	25,29	6	26,57
8	20,20	8	21,48	8	22,76	8	24,04	8	25,32	8	26,60

Digitized by Google

$\approx Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	$\approx Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	$\approx Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	$\approx Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	$\approx Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	$\approx Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %
0,2080	26,62	0,2180	27,90	0,2280	29,18	0,2380	30,46	0,2480	31,74	0,2580	33,02
2	26,65	2	27,93	2	29,21	2	30,49	2	31,77	2	33,05
4	26,68	4	27,96	4	29,24	4	30,52	4	31,80	4	33,08
6	26,70	6	27,98	6	29,26	6	30,54	6	31,82	6	33,10
8	26,73	8	28,01	8	29,29	8	30,57	8	31,85	8	33,13
0,2090	26,75	0,2190	28,03	0,2290	29,31	0,2390	30,59	0,2490	31,87	0,2590	33,15
2	26,78	2	28,06	2	29,34	2	30,62	2	31,90	2	33,18
4	26,80	4	28,08	4	29,36	4	30,64	4	31,92	4	33,20
6	26,83	6	28,11	6	29,39	6	30,67	6	31,95	6	33,23
8	26,85	8	28,13	8	29,41	8	30,69	8	31,97	8	33,25
0,2100	26,88	0,2200	28,16	0,2300	29,44	0,2400	30,72	0,2500	32,00	0,2600	33,28
2	26,91	2	28,19	2	29,47	2	30,75	2	32,03	2	33,31
4	26,93	4	28,21	4	29,49	4	30,77	4	32,05	4	33,33
6	26,96	6	28,24	6	29,52	6	30,80	6	32,08	6	33,36
8	26,98	8	28,26	8	29,54	8	30,82	8	32,10	8	33,38
0,2110	27,01	0,2210	28,29	0,2310	29,57	0,2410	30,85	0,2510	32,13	0,2610	33,41
2	27,03	2	28,31	2	29,59	2	30,87	2	32,15	2	33,43
4	27,06	4	28,34	4	29,62	4	30,90	4	32,17	4	33,46
6	27,09	6	28,37	6	29,65	6	30,93	6	32,21	6	33,49
8	27,11	8	28,39	8	29,67	8	30,95	8	32,23	8	33,51
0,2120	27,14	0,2220	28,42	0,2320	29,70	0,2420	30,98	0,2520	32,26	0,2620	33,54
2	27,16	2	28,44	2	29,72	2	31,00	2	32,28	2	33,56
4	27,19	4	28,47	4	29,75	4	31,03	4	32,31	4	33,59
6	27,21	6	28,49	6	29,77	6	31,05	6	32,33	6	33,61
8	27,24	8	28,52	8	29,80	8	31,08	8	32,36	8	33,64
0,2130	27,26	0,2230	28,54	0,2330	29,82	0,2430	31,10	0,2530	32,38	0,2630	33,66
2	27,29	2	28,57	2	29,85	2	31,13	2	32,41	2	33,69
4	27,32	4	28,60	4	29,88	4	31,16	4	32,44	4	33,72
6	27,34	6	28,62	6	29,90	6	31,18	6	32,46	6	33,74
8	27,37	8	28,65	8	29,93	8	31,21	8	32,49	8	33,77
0,2140	27,39	0,2240	28,67	0,2340	29,95	0,2440	31,23	0,2540	32,51	0,2640	33,79
2	27,42	2	28,70	2	29,98	2	31,26	2	32,54	2	33,82
4	27,44	4	28,72	4	30,00	4	31,28	4	32,56	4	33,84
6	27,47	6	28,75	6	30,03	6	31,31	6	32,59	6	33,87
8	27,49	8	28,77	8	30,05	8	31,33	8	32,61	8	33,89
0,2150	27,52	0,2250	28,80	0,2350	30,08	0,2450	31,36	0,2550	32,64	0,2650	33,92
2	27,55	2	28,83	2	30,11	2	31,39	2	32,67	2	33,95
4	27,57	4	28,85	4	30,13	4	31,41	4	32,69	4	33,97
6	27,60	6	28,88	6	30,16	6	31,44	6	32,72	6	34,00
8	27,62	8	28,90	8	30,18	8	31,46	8	32,74	8	34,02
0,2160	27,65	0,2260	28,93	0,2360	30,21	0,2460	31,49	0,2560	32,77	0,2660	34,05
2	27,67	2	28,95	2	30,23	2	31,51	2	32,79	2	34,07
4	27,70	4	28,98	4	30,26	4	31,54	4	32,82	4	34,10
6	27,73	6	29,01	6	30,29	6	31,57	6	32,85	6	34,13
8	27,75	8	29,03	8	30,31	8	31,59	8	32,87	8	34,15
0,2170	27,78	0,2270	29,06	0,2370	30,34	0,2470	31,62	0,2570	32,90	0,2670	34,18
2	27,80	2	29,08	2	30,36	2	31,64	2	32,92	2	34,20
4	27,83	4	29,11	4	30,39	4	31,67	4	32,95	4	34,23
6	27,85	6	29,13	6	30,41	6	31,69	6	32,97	6	34,25
8	27,88	8	29,16	8	30,44	8	31,72	8	33,00	8	34,28

Digitized by Google

a $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	a $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	a $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	a $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	a $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %	a $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 %
0,2680	34,30	0,2770	35,46	0,2860	36,61	0,2950	37,76	0,3040	38,91	0,3130	40,06
2	34,33	2	35,48	2	36,63	2	37,79	2	38,94	2	40,09
4	34,36	4	35,51	4	36,66	4	37,81	4	38,96	4	40,12
6	34,38	6	35,53	6	36,69	6	37,84	6	38,99	6	40,14
8	34,41	8	35,58	8	36,71	8	37,86	8	39,01	8	40,17
0,2690	34,43	0,2780	35,56	0,2870	36,74	0,2960	37,89	0,3050	39,04	0,3140	40,19
2	34,46	2	35,61	2	36,76	2	37,91	2	39,07	2	40,22
4	34,48	4	35,64	4	36,79	4	37,94	4	39,09	4	40,24
6	34,51	6	35,66	6	36,81	6	37,97	6	39,12	6	40,27
8	34,53	8	35,69	8	36,84	8	37,99	8	39,14	8	40,29
0,2700	34,56	0,2790	35,71	0,2880	36,86	0,2970	38,02	0,3060	39,17	0,3150	40,32
2	34,59	2	35,74	2	36,89	2	38,04	2	39,19	2	40,35
4	34,61	4	35,76	4	36,92	4	38,07	4	39,22	4	40,37
6	34,64	6	35,79	6	36,94	6	38,09	6	39,25	6	40,40
8	34,66	8	35,81	8	36,97	8	38,12	8	39,27	8	40,42
0,2710	34,69	0,2800	35,84	0,2890	36,96	0,2980	38,14	0,3070	39,30	0,3160	40,45
2	34,71	2	35,87	2	37,02	2	38,17	2	39,32	2	40,47
4	34,74	4	35,89	4	37,04	4	38,20	4	39,35	4	40,50
6	34,77	6	35,92	6	37,07	6	38,22	6	39,37	6	40,53
8	34,79	8	35,94	8	37,09	8	38,25	8	39,40	8	40,55
0,2720	34,82	0,2810	35,97	0,2900	37,12	0,2990	38,27	0,3080	39,42	0,3170	40,58
2	34,84	2	35,99	2	37,15	2	38,30	2	39,45	2	40,60
4	34,87	4	36,02	4	37,17	4	38,32	4	39,48	4	40,63
6	34,89	6	36,05	6	37,20	6	38,35	6	39,50	6	40,65
8	34,92	8	36,07	8	37,22	8	38,37	8	39,53	8	40,68
0,2730	34,94	0,2820	36,10	0,2910	37,25	0,3000	38,40	0,3090	39,55	0,3180	40,70
2	34,97	2	36,12	2	37,27	2	38,43	2	39,58	2	40,73
4	35,00	4	36,15	4	37,30	4	38,45	4	39,60	4	40,76
6	35,02	6	36,17	6	37,33	6	38,48	6	39,63	6	40,78
8	35,05	8	36,20	8	37,35	8	38,50	8	39,65	8	40,81
0,2740	35,07	0,2830	36,22	0,2920	37,38	0,3010	38,53	0,3100	39,68	0,3190	40,83
2	35,10	2	36,25	2	37,40	2	38,55	2	39,71	2	40,86
4	35,12	4	36,28	4	37,43	4	38,58	4	39,73	4	40,88
6	35,15	6	36,30	6	37,45	6	38,61	6	39,76	6	40,91
8	35,17	8	36,33	8	37,48	8	38,63	8	39,78	8	40,93
0,2750	35,20	0,2840	36,35	0,2930	37,50	0,3020	38,66	0,3110	39,81		
2	35,23	2	36,38	2	37,53	2	38,68	2	39,83		
4	35,25	4	36,40	4	37,56	4	38,71	4	39,86		
6	35,28	6	36,43	6	37,58	6	38,73	6	39,89		
8	35,30	8	36,45	8	37,61	8	38,76	8	39,91		
0,2760	35,33	0,2850	36,48	0,2940	37,63	0,3030	38,78	0,3120	39,94		
2	35,35	2	36,51	2	37,66	2	38,81	2	39,96		
4	35,38	4	36,53	4	37,68	4	38,84	4	39,99		
6	35,41	6	36,56	6	37,71	6	38,86	6	40,01		
8	35,43	8	36,58	8	37,73	8	38,89	8	40,04		

Digitized by Google

Atomgewichte der chemischen Elemente[1]).

Wasserstoff = 1.

Aluminium	Al	27,04	Nickel (Niccolum)	Ni	58,60
Antimon (Stibium)	Sb	119,60	Niob	Nb	93,70
Arsen	As	74,90	Osmium	Os	195,00
Barium	Ba	136,86	Palladium	Pd	106,20
Beryllium	Be	9,08	Phosphor	P	30,96
Blei (Plumbum)	Pb	206,39	Platin	Pt	194,30
Bor	B	10,90	Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	199,80
Brom	Br	79,76	Rhodium	Rh	104,10
Cäsium	Cs	132,70	Rubidium	Rb	85,20
Calcium	Ca	39,91	Ruthenium	Ru	103,50
Cer	Ce	141,20	Sauerstoff (Oxygenium)	O	15,96
Chlor	Cl	35,37	Scandium	Sc	43,97
Chrom	Cr	52,45	Schwefel (Sulphur)	S	31,98
Didym	Di	145,00	Selen	Se	78,87
Eisen (Ferrum)	Fe	55,88	Silber (Argentum)	Ag	107,66
Erbium	Er	166,00	Silicium	Si	28,00
Fluor	Fl	19,06	Stickstoff (Nitrogenium)	N	14,01
Gallium	Ga	69,90	Strontium	Sr	87,30
Germanium	Ge	72,32	Tantal	Ta	182,00
Gold (Aurum)	Au	196,20	Tellur	Te	127,70
Indium	In	113,40	Thallium	Tl	203,70
Iridium	Ir	192,50	Thorium	Th	231,96
Jod	J	126,54	Titan	Ti	50,25
Kadmium (Cadmium)	Cd	111,70	Uran	U	239,80
Kalium	K	39,03	Vanadin	V	51,10
Kobalt (Cobaltum)	Co	58,60	Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1,00
Kohlenstoff (Carboneum)	C	11,97	Wismuth (Bismuthum)	Bi	207,50
Kupfer (Cuprum)	Cu	63,18	Wolfram	W	183,60
Lanthan	La	138,50	Ytterbium	Yb	172,60
Lithium	Li	7,01	Yttrium	Y	89,60
Magnesium	Mg	23,94	Zink	Zn	64,88
Mangan	Mn	54,80	Zinn (Stannum)	Sn	117,35
Molybdän	Mo	95,90	Zirkonium	Zr	90,40
Natrium	Na	23,00			

[1]) Vergl. U. Kreusler: Atomgewichtstafeln. 1884.

Digitized by Google

Faktoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gefundenen.

Gesucht	Gefunden	
Äpfelsäure — $C_4H_6O_5$	Äpfelsaures Calcium — $C_4H_4O_5Ca$	0,721
„ — „	Schwefelsäure — SO_3	1,675
Aluminium — 2 Al	Thonerde — Al_2O_3	0,534
Ammoniak — 2 (NH_3)	Ammoniumplatinchlorid — $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	0,077
„ — „	Schwefelsäure — SO_3	0,425
„ — NH_3	Chlorammonium — NH_4Cl	0,318
„ — „	Stickstoff — N	1,214
Ammoniumoxyd — $(NH_4)_2O$	Ammoniumplatinchlorid — $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	0,118
Amylalkohol — 2 ($C_5H_{12}O$)	Baryt — BaO	1,231
Arsen — 2 As	Arsenige Säure — As_2O_3	0,758
Arsenige Säure — As_2O_3	Arsentrisulfid — As_2S_3	0,805
Baryt — BaO	Kohlensäure — CO_2	3,477
„ — „	Bariumcarbonat — $BaCO_3$	0,777
„ — „	Bariumsulfat — $BaSO_4$	0,657
Blei — Pb	Bleisulfat — $PbSO_4$	0,683
Bleioxyd — PbO	Bleisulfat — $PbSO_4$	0,736
Calcium — Ca	Calciumoxyd — CaO	0,714
Citronensäure — $C_6H_8O_7$	Schwefelsäure — SO_3	1,600
Chlor — Cl	Chlorsilber — AgCl	0,247
Chlorkalium — KCl	Kaliumplatinchlorid — $(KCl)_2PtCl_4$	0,307
Dextrose	Kupfer — Cu siehe Tabelle III	S. 706
Dextrin	Kupfer — Cu „ „ VI	S. 710
Eisen — Fe	Eisenoxydul — FeO	0,778
„ — 2 Fe	Eisenoxyd — Fe_2O_3	0,700
„ — Fe	Eisendoppelsalz — $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6$ aq.	0,143
Eisenoxyd — Fe_2O_3	Eisenoxydul — 2 (FeO)	1,111
„ — „	2 Mol. Eisendoppelsalz — 2 $[(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6$ aq.]	0,204
„ — „	Ferriphosphat — $Fe_2(PO_4)_2$	0,530
Eisenoxydul — 2 (FeO)	Eisenoxyd — Fe_2O_3	0,900
„ — FeO	Eisendoppelsalz — $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6$ aq.	0,184
Essigsäure — $C_2H_4O_2$	Schwefelsäure — SO_3	1,500
„ — „	Kohlensäure — CO_2	1,364
Humussubstanz	Kohlensäure — CO_2	0,471
„	Kohlenstoff — C	1,724

Digitized by Google

Gesucht	Gefunden	
Kali — K_2O	Chlorkalium — 2 (K Cl)	0,632
" — "	Kaliumplatinchlorid — $(K Cl)_2 Pt Cl_4$	0,194
" — "	Kohlensäure — CO_2	2,141
" — "	Schwefelsäure — SO_3	1,178
" — "	Kaliumsulfat — K_2SO_4	0,541
Kalk — Ca O	Kohlensäure — CO_2	1,273
" — "	Calciumcarbonat — $CaCO_3$	0,560
" — "	Calciumsulfat — $CaSO_4$	0,412
Kohlenstoff — C	Kohlensäure — CO_2	0,273
Kohlensäure — CO_2	Calciumcarbonat — $CaCO_3$	0,440
" — "	Kalk — Ca O	0,785
" — "	Bariumcarbonat — $BaCO_3$	0,223
Kohlensaures Kalium — K_2CO_3	Kohlensäure — CO_2	3,142
" " — "	Schwefelsäure — SO_3	1,728
Kohlensaures Calcium — $CaCO_3$	Kohlensäure — CO_2	2,273
" " — "	Kalk — Ca O	1,786
Kohlensaures Magnesium — $MgCO_3$	Kohlensäure — CO_2	1,909
" " — 2 ($MgCO_3$)	Pyrophosphorsaures Magnesium — $Mg_2P_2O_7$	0,757
Kohlensaures Natrium — Na_2CO_3	Kohlensäure — CO_2	2,409
" " — "	Schwefelsäure — SO_3	1,325
Kohlensaures Strontium — $SrCO_3$	Salpetersaures Strontium — $Sr(NO_3)_2$	0,697
" " — "	Schwefelsaures Strontium — $SrSO_4$	0,804
Kupfer — Cu	Kupferoxyd — Cu O	0,798
Magnesia — 2 Mg O	Pyrophosphorsaures Magnesium — $Mg_2P_2O_7$	0,360
" — Mg O	Magnesiumsulfat — $MgSO_4$	0,334
Maltose	Kupfer — Cu siehe Tabelle V.	S. 709
Manganhyperoxyd — MnO_2	2 Mol. Eisendoppelsalz — 2 [$(NH_4)_2SO_4$ + $FeSO_4$ + 6 aq.]	0,110
" — "	Kohlensäure — 2 CO_2	0,991
Manganoxyd — $1^1/_2 Mn_2O_3$	Manganoxyduloxyd — Mn_3O_4	1,035
Manganoxydul — 3 (Mn O)	Manganoxyduloxyd — Mn_3O_4	0,930
Milchsäure — $C_3H_6O_3$	Schwefelsäure — SO_3	2,250
Milchzucker — $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	Kupfer — Cu siehe Tabelle VII.	S. 712
Natron — Na_2O	Chlornatrium — 2 Na Cl	0,530
" — "	Natriumcarbonat — Na_2CO_3	0,585
" — "	Natriumnitrat — 2 ($NaNO_3$)	0,365
" — "	Natriumsulfat — Na_2SO_4	0,437
Phosphorsäure — P_2O_5	Ferriphosphat — $Fe_2(PO_4)_2$	0,470
" — "	Pyrophosphorsaures Magnesium — $Mg_2P_2O_7$	0,640

Digitized by Google

Gesucht	Gefunden	
Phosphorsaures Calcium (3-basisch) — $Ca_3(PO_4)_2$	Pyrophosphorsaures Magnesium — $Mg_2P_2O_7$	1,397
Phosphorsaures Calcium (3-basisch) — $Ca_3(PO_4)_2$	Phosphorsäure — P_2O_5	2,183
Proteinstoffe	Stickstoff — N	6,250
Rohrzucker — $C_{12}H_{22}O_{11}$	Invertzucker × 0,95 siehe Tabelle IV.	S. 708
Salpetersäure — N_2O_5	Ammoniak — 2 (NH_3)	3,176
" — "	Schwefelsäure — SO_3	1,350
" — "	Stickstoff — 2 N	3,857
Salzsäure — H Cl	Kohlensäure — CO_2	0,830
" — 2 H Cl	Schwefelsäure — SO_3	0,912
" — H Cl	Chlorsilber — Ag Cl	0,254
Schwefel — S	Bariumsulfat — $BaSO_4$	0,137
Schwefelige Säure	Bariumsulfat — $BaSO_4$	0,274
Schwefelsäure — SO_3	Bariumsulfat — $BaSO_4$	0,343
Schwefelsaures Calcium — $CaSO_4$	Calciumcarbonat — $CaCO_3$	1,320
" " — "	Kalk — Ca O	2,429
" " — "	Schwefelsäure — SO_3	1,700
Silber — Ag	Chlorsilber — Ag Cl	0,753
Stärkemehl — $C_6H_{10}O_5$	Kupfer — Cu siehe Tabelle VI.	S. 710
Stickstoff — N	Ammoniak — NH_3	0,823
" — 2 N.	Ammoniumplatinchlorid — $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	0,063
Strontian — Sr O	Strontiumsulfat — $SrSO_4$	0,564
Traubenzucker — $C_6H_{12}O_6$	Kupfer — Cu siehe Tabelle III.	S. 706
Weinsteinsäure — $C_4H_6O_6$	Schwefelsäure — SO_3	1,875
Weinstein — $C_4H_4O_6$. HK	Schwefelsäure — SO_3	2,350
Zink — Zn	Zinkoxyd — Zn O	0,803
Zinn — Sn	Zinnoxyd — SnO_2	0,787

Digitized by Google

Sachregister.

A.

Abdampfrückstand, Bestimmung im Trinkwasser 567.
Abfalllauge (siehe auch Zuckerfabrikation) 439 u. 450.
Absinthin, Nachweis im Bier 547.
— desgl. in Spirituosen 507.
Absorptions-Coëfficient des Bodens für Stickstoff, nach Knop 53.
Absorptionsfähigkeit des Bodens für Sauerstoff der Atmosphäre 66.
Absorptionsfähigkeit des Bodens für Wasserdampf 64.
Absorptionsgröße des Bodens für Pflanzennährstoffe, Bestimmung derselben 49.
Absüßwasser (siehe auch Zuckerfabrikation) 439.
Abwasser, Untersuchung desselben (siehe bei Wasser) 598.
Ackersenf, Erkennung 316.
Ackerspörgel, desgl. 326.
Adhäsion des Bodens, Bestimmung 70.
Äther, als Denaturierungsmittel 502.
Ätherarten, Bestimmung in Spirituosen 506.
Ätherextrakt (Fett), Bestimmung 221.
Ätherisches Öl, Bestimmung in Spirituosen 505.
Albumin, Bestimmung in der Milch 363.
Aldehyd im Spiritus, Prüfung darauf 502.
Alkalien, Bestimmung derselben 30.
Alkaloïde, Bestimmung in Lupinen 258.
— „ im Bier 546.
Alkohol, Bestimmung in Bier 540.
— — in Maische 484.
— — in Schlempe 250.
— — in spirituösen Getränken 488.
— — in Wein 553.
Alkohol-Tabelle nach Baumhauer 746.
— nach Hehner 740.
Alkoholometer, Anwendung 488.
Alkoholmethode (Zuckerrübenextraktion) 435.
— nach Scheibler 435.
— nach Stammer 436.
— nach Tollens-Rapp-Degener 436.
Aloë, Nachweis im Bier 547.
— — in Spirituosen 507.
Ameisensäure, Nachweis in Spirituosen 503.
Amide, Bestimmung 213.
Amidosäuren, Bestimmung 214.
Ammoniak, Bestimmung 154.
— desgl. im Wasser 575 u. 605.
Ammoniak-Flüßigkeit zum Auswaschen 688.
Ammoniaksalz (schwefelsaures Ammon) 191.
Bestimmung von:
— Feuchtigkeit 191.
— Stickstoff 191.
— Prüfung auf Rhodan 192.
Ammoniakstickstoff, Bestimmung 154.
Ammoniak-Superphosphat, Untersuchung 194.
Ammoniumacetat-Lösung, Darstellung 687.
— -carbonat-Lösung, „ 694.
— -chlorid-Lösung, „ 694.
— -citrat-Lösung, „ 695.
— -nitrat-Lösung, „ 688.
— -oxalat-Lösung, „ 694.
Ammon, schwefelsaures, siehe Ammoniaksalz.
Apatite, Untersuchung 181.
— — Feuchtigkeit 182.
— — Kohlensäure 182.
— — Phosphorsäure 181.
Aräometrische Fettbestimmung (nach Soxhlet) 351.
— Fettberechnung nach Tabelle 716 u. 717.
Arrak, Gewinnung 510.
Arsen, Bestimmung in Präcipitaten 184.
Aschen-Analyse 202.
— der Brennmaterialien 210.
— — Braunkohlenasche 210.
— — Holzasche 210.
— — Steinkohlenasche 210.
— — Torfasche 210.
— — pflanzlichen Substanzen 202.
— — tierischen Substanzen 209.
— — Berechnung und Zusammenstellung der Resultate 209.
— — Bestimmung der Alkalien 210.
— — Blei 206.
— — Chlor 207.
— — Eisenoxyd 205.

Digitized by Google

Gesucht	Gefunden	
Phosphorsaures Calcium (3-basisch) — $Ca_3(PO_4)_2$	Pyrophosphorsaures Magnesium — $Mg_2P_2O_7$	1,397
Phosphorsaures Calcium (3-basisch) — $Ca_3(PO_4)_2$	Phosphorsäure — P_2O_5	2,183
Proteinstoffe	Stickstoff — N	6,250
Rohrzucker — $C_{12}H_{22}O_{11}$	Invertzucker × 0,95 siehe Tabelle IV.	S. 708
Salpetersäure — N_2O_5	Ammoniak — 2 (NH_3)	3,176
" — "	Schwefelsäure — SO_3	1,350
" — "	Stickstoff — 2 N	3,857
Salzsäure — H Cl	Kohlensäure — CO_2	0,830
" — 2 H Cl	Schwefelsäure — SO_3	0,912
" — H Cl	Chlorsilber — Ag Cl	0,254
Schwefel — S	Bariumsulfat — $BaSO_4$	0,137
Schwefelige Säure	Bariumsulfat — $BaSO_4$	0,274
Schwefelsäure — SO_3	Bariumsulfat — $BaSO_4$	0,343
Schwefelsaures Calcium — $CaSO_4$	Calciumcarbonat — $CaCO_3$	1,320
" " — "	Kalk — Ca O	2,429
" " — "	Schwefelsäure — SO_3	1,700
Silber — Ag	Chlorsilber — Ag Cl	0,753
Stärkemehl — $C_6H_{10}O_5$	Kupfer — Cu siehe Tabelle VI.	S. 710
Stickstoff — N	Ammoniak — NH_3	0,823
" — 2 N.	Ammoniumplatinchlorid — $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	0,063
Strontian — Sr O	Strontiumsulfat — $SrSO_4$	0,564
Traubenzucker — $C_6H_{12}O_6$	Kupfer — Cu siehe Tabelle III.	S. 706
Weinsteinsäure — $C_4H_6O_6$	Schwefelsäure — SO_3	1,875
Weinstein — $C_4H_4O_6$. HK	Schwefelsäure — SO_3	2,350
Zink — Zn	Zinkoxyd — Zn O	0,803
Zinn — Sn	Zinnoxyd — SnO_2	0,787

Digitized by Google

Sachregister.

A.

Abdampfrückstand, Bestimmung im Trinkwasser 567.
Abfalllauge (siehe auch Zuckerfabrikation) 439 u. 450.
Absinthin, Nachweis im Bier 547.
— desgl. in Spirituosen 507.
Absorptions-Coëfficient des Bodens für Stickstoff, nach Knop 53.
Absorptionsfähigkeit des Bodens für Sauerstoff der Atmosphäre 66.
Absorptionsfähigkeit des Bodens für Wasserdampf 64.
Absorptionsgröße des Bodens für Pflanzennährstoffe, Bestimmung derselben 49.
Abspülwasser (siehe auch Zuckerfabrikation) 439.
Abwasser, Untersuchung desselben (siehe bei Wasser) 598.
Ackersenf, Erkennung 316.
Ackerspörgel, desgl. 326.
Adhäsion des Bodens, Bestimmung 70.
Äther, als Denaturierungsmittel 502.
Ätherarten, Bestimmung in Spirituosen 506.
Ätherextrakt (Fett), Bestimmung 221.
Ätherisches Öl, Bestimmung in Spirituosen 505.
Albumin, Bestimmung in der Milch 363.
Aldehyd im Spiritus, Prüfung darauf 502.
Alkalien, Bestimmung derselben 30.
Alkaloïde, Bestimmung in Lupinen 258.
— „ im Bier 546.
Alkohol, Bestimmung in Bier 540.
— — in Maische 484.
— — in Schlempe 250.
— — in spirituösen Getränken 488.
— — in Wein 553.
Alkohol-Tabelle nach Baumhauer 746.
— nach Hehner 740.
Alkoholometer, Anwendung 488.
Alkoholmethode (Zuckerrübenextraktion) 435.
— nach Scheibler 435.
— nach Stammer 436.
— nach Tollens-Rapp-Degener 436.
Aloë, Nachweis im Bier 547.
— — in Spirituosen 507.
Ameisensäure, Nachweis in Spirituosen 503.
Amide, Bestimmung 213.
Amidosäuren, Bestimmung 214.
Ammoniak, Bestimmung 154.
— desgl. im Wasser 575 u. 605.
Ammoniak-Flüßigkeit zum Auswaschen 688.
Ammoniaksalz (schwefelsaures Ammon) 191.
Bestimmung von:
— Feuchtigkeit 191.
— Stickstoff 191.
— Prüfung auf Rhodan 192.
Ammoniakstickstoff, Bestimmung 154.
Ammoniak-Superphosphat, Untersuchung 194.
Ammoniumacetat-Lösung, Darstellung 687.
— -carbonat-Lösung, „ 694.
— -chlorid-Lösung, „ 694.
— -citrat-Lösung, „ 695.
— -nitrat-Lösung, „ 688.
— -oxalat-Lösung, „ 694.
Ammon, schwefelsaures, siehe Ammoniaksalz.
Apatite, Untersuchung 181.
— — Feuchtigkeit 182.
— — Kohlensäure 182.
— — Phosphorsäure 181.
Aräometrische Fettbestimmung (nach Soxhlet) 351.
— Fettberechnung nach Tabelle 716 u. 717.
Arrak, Gewinnung 510.
Arsen, Bestimmung in Präcipitaten 184.
Aschen-Analyse 202.
— der Brennmaterialien 210.
— — Braunkohlenasche 210.
— — Holzasche 210.
— — Steinkohlenasche 210.
— — Torfasche 210.
— — pflanzlichen Substanzen 202.
— — tierischen Substanzen 209.
— — Berechnung und Zusammenstellung der Resultate 209.
— — Bestimmung der Alkalien 210.
— — Blei 206.
— — Chlor 207.
— — Eisenoxyd 205.

Digitized by Google

Aschen-Analyse, Bestimmung:
— — Kalk 205.
— — Kieselsäure 205.
— — Kohle 205.
— — Kohlensäure 205.
— — Kupfer 206.
— — Magnesia 205.
— — Mangan 206.
— — Phosphorsäure 207.
— — Reinasche 205.
— — Sand 205.
— — der Säuren bezw. Schwefel.
— — Schwefelsäure 207 u. 209.
— — — fertig gebildete 208.
— — Thonerde 206.
— — Zink 206.
— — Veraschen mit Barythydrat 208.
— — Verbrennen 203.
— — — mit Sauerstoffgas 203.
— — — mit Zusätzen 203.
— — — ohne Zusätze 203.
— — Vorbereitung 202.
Asparagin, Bestimmung 214.
Azotometer, Knop-Wagner 35, u. 155.

B.

Backfähigkeit der Mehle, Bestimmung 255.
Bakerguano, Untersuchung 177.
— — Asche 177.
— — Feuchtigkeit 177.
— — Phosphorsäure 177.
— — Sand 177.
— — Stickstoff 177.
Bakterien, Abbild. einiger Formen 341.
Bakteriologische Untersuchung der Futtermittel 240.
Bakteriologische Untersuchung des Wassers 592 und 606.
Balling's Extrakt-Tabelle 718.
Bariumchlorid-Lösung, Darstellung 694.
Barytlauge, Darstellung der titrierten 684.
Baumwollesamen, Erkennung 297.
Baumwollesamenöl, Eigenschaften 419.
— Nachweis in Schweineschmalz 420.
Beggiatoa alba, in Schmutzwasser 609.
Benzoësäure, Nachweis in Milch 371.
Berechnung des Entrahmungsgrades bei Milch 369.
— des Geldwertes der Futtermittel und des Mindergeldwertes bei Mindergehalt 345.
— des Mindergeldwertes der Düngemittel bei Mindergehalt 196.
— — — a) im allgemeinen 196.
— — — b) für Knochenmehl 198.
— — — c) für Thomasphosphatmehl 199.
— — Reinheitsquotienten bei Spiritusfabrikation 480.
Berechnung des Reinheitsquotienten.
— — — des Zuckersaftes 434.
— — Trebervolumens und der nicht aufschlossenen Stärke bei Spiritusfabrikation 481.
— — Wassergehaltes bei Grün- und Rauhfutter 244.
— — Wasserzusatzes bei Milch 369.
— der einzelnen Bestandteile der Grün- und Rauhfutter auf ursprüngliche, lufttrockne und wasserfreie Substanz 245.
— — Größe eines fremden Fettzusatzes zu Butter 390.
— — Resultate einer Stallmist-Analyse 139.
— — Verfälschung von Kleie aus dem Holzfasergehalt 260.
— — von verschiedenen Feldspaten bei der Boden-Analyse aus den gefundenen Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiummengen 36.
— und Zusammenstellung einer ausführlichen Boden-Analyse 72.
Beurteilung des Bieres 549.
— des Brennereibetriebes 488.
— des Hopfens 523.
— der Gerste 515.
— des Thones 109.
— der Kalksteine und Mergel 107.
— der Mineralbodenanalyse 73.
— der Moorbodenanalyse 92.
— des Weines 516.
Bienenhonig (siehe Honig) 462.
Bienenwachs 427.
— freie Fettsäuren 428.
— mineralische Substanzen 428.
— Schmelzpunkt 428.
— spezif. Gewicht 428.
— Verfälschungen 429.
— Verseifungszahl 428.
Bier 514.
— Untersuchung auf Alkaloide 546.
— — Alkohol 540.
— — Asche 543.
— — Bitterstoffe 546.
— — Dextrin 541.
— — Extrakt 540.
— — Farbentiefe 545.
— — Glycerin 543.
— — Kohlensäure 544.
— — Maltose 541.
— — Saccharin 546.
— — Säure 542.
— — Salicylsäure 547.
— — saures schwefligsaures Calcium 544.
— — spez. Gewicht 540.
— — Stickstoff 542.
— — Trübungen des Bieres 548.
— — Viskosität 546.
— — Vollmundigkeit 546.

Digitized by Google

Bier, Untersuchung auf:
— — Zucker 451.
— Beurteilung desselben 549.
— Rohmaterialien 514.
— — Gerste 514.
— — — Hektolitergewicht 515.
— — — Keimfähigkeit 515.
— — — Schimmelbildung 515.
— — — Schnittprobe 515.
— — Hefe 525.
— — — Gährkraft 537.
— — — — Methode von Hayduck 539.
— — — — Methode von Meißl 537.
— — — reingezüchtete Hefearten 528.
— — — Reinzucht 533.
— — — Untersuchung nach Hansen 525.
— — Hopfen 521.
— — — Alkoholextrakt 522.
— — — Asche 521.
— — — Gerbstoff 521.
— — — Harzgehalt 522.
— — — Hopfenmehl (Lupulin) 522.
— — — Schwefelung 523.
— — — Wasser 521.
— — — Wertschätzung 523.
— — Malz 516.
— — — diastatische Kraft (Fermentativvermögen) 520.
— — — Extraktbestimmung 516.
— — — Farbentiefe der Würze 520.
— — — hygroskopisches Wasser 516.
— — — Maltose 519.
— — — Probenahme 516.
— — — Säure 520.
— — — Schnittprobe 520.
— — Würze 523.
— — — Asche 525.
— — — Dextrin 524.
— — — Extraktgehalt 523.
— — — Farbentiefe 525.
— — — Maltose 524.
— — — Säure 525.
— — — Stickstoffsubstanz 524.
— — Wasser 514.
Bieressig 513.
Bitterstoffe, Nachweis im Biere 546.
— Nachweis in Liqueuren 507.
Blausäure, Nachweis in Kirschwasser 503.
Blei, Bestimmung (im Boden) 45.
Bleiacetat-Lösung, Darstellung 695.
Bleiessig, Darstellung der Lösung 694.
Blochmann's Darstellung der Reagentien 697.
Blutmehl 168.
— Asche 169.
— Feuchtigkeit 169.
— Phosphorsäure 168.
— Sand 169.
— Stickstoff 168.

Boden:
— Mineralboden
— — absolutes Gewicht, Bestimmung des 48.
— — Absorptionsbestimmung für Nährstoffe 49.
— — — Apparat von Müller 52.
— — — Apparat von Zalomanoff 51.
— — Absorptions-Coëfficient n. Knop 53.
— — Absorptionsfähigkeit für Wasserdampf 64.
— — Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff 66.
— — Abhäsion 70.
— — Aufschließen mit Flußsäure 34.
— — — — Salzsäure 24 und 671.
— — — — Schwefelsäure 32.
— — Behandlung mit Kohlensäure-haltigem Wasser 23.
— — Beurteilung nach den Resultaten der Analyse 73.
— — Bodenkonstituenten, Bestimmung 14.
— — Chemische Analyse 23 und 670.
Bestimmung von
— — — Alkalien 30.
— — — Blei 45.
— — — Chlor (Kochsalz) 42.
— — — Eisenoxyd 26.
— — — Eisenoxydul 44.
— — — Glühverlust 14.
— — — Gyps 17.
— — — Humus 15.
— — — Kalk 29.
— — — Kieselsäure, in Säure lösliche 25.
— — — Kohlensäure 38.
— — — Kohlensaure Erden 16.
— — — Kupfer 45.
— — — Mangan 28.
— — — Magnesia 29.
— — — Phosphorsäure 26.
— — — Quarz, reiner 37.
— — — Sand, (Quarz + Silikate) 21.
— — — Schwefel 42.
— — — Schwefelsäure 30.
— — — Silikatbasen, aufgeschlossene 18.
— — — Stickstoff, Gesamt- 39.
— — — — als Ammoniak 40.
— — — — als Salpetersäure 41.
— — — Thon 19.
— — — Thonerde 26.
— — — Zink 46.
— — Durchlüftigkeit 67.
— — Einteilung der Bodenarten 1.
— — Filtrationsfähigkeit 63.
— — Kohäsion 70.
— — (Schlemm-) Analyse 6 u. 669.

Digitized by Google

Boden: Mineralboden, Schlemm-Analyse,
— — Knop'scher Schlemmcylinder 12.
— — Kühn'scher Schlemmcylinder 7.
— — Nöbel'scher Schlemmapparat 8.
— — Schöne'scher Apparat 9.
— — petrographische Bestimmung der gröberen Teile 22.
— — physikalische Eigenschaften 46.
— — Porosität 48.
— — spez. Gewicht 46.
— — scheinbares Gewicht 48.
— — Verdunstungsfähigkeit 60.
— — Volumgewicht 48.
— — Vorarbeiten 4.
— — Wärmeabsorption 69.
— — Wärmeleitung 70.
— — Wasser, chemisch gebundenes 14.
— — — hygroskopisches 14.
— — Wasseraufsaugungsvermögen(Kapillarität) 59.
— — Wasserkapacität 54.
— — Zusammenstellung der Resultate der Untersuchung 72.
— Moorboden 84.
— — Berechnung der Analyse 92.
— — Bestimmung der Absorption von Pflanzennährstoffen 92.
— — Beurteilung der Güte 92.
— — chemische Untersuchung 90.
— — Pflanzenschädliche Stoffe 92.
— — physikalische Untersuchung 86.
— — Probenahme 85.
— — Schwefel 92.
— — Stickstoff 92.
— — Trockensubstanzbestimmung 90.
— — Untersuchung der Bedeckungsmaterialien auf pflanzenschädliche Stoffe 97.
— — Veraschung 91.
— — Vorbereitung zur Analyse 86.
Bodenprofile, Darstellung der, 2 u. 3.
Borax, Nachweis in Milch 371.
Borsäure, Nachweis in Milch 371.
Brandpilze, Beschreibung der, 332.
Branntwein 508.
— (siehe auch Spiritus) 488.
Branntweinessig 513.
Braunkohlenasche 210.
Brechungsexponent einiger Öle 401.
Brix' Extrakttabelle 722.
Brunnen, hygienische Anforderung an einen 597.
Brunnenwasser siehe „Wasser".
Buchweizen, mikrosk. Abbildung 279.
Butter, Untersuchung auf: 383.
— Caseïn 384.
— Conservierungsmittel 396.
— Erstarrungspunkt 384.
— Farbstoffe 393.
Butter, Untersuchung auf:
— Fett 384.
— flüchtige Fettsäuren (Reichert-Meißl-Wollny) 387.
— freie Fettsäuren 393.
— Getreidemehl, Kartoffelmehl ꝛc. 396.
— Jodzahl (Hübl) 393.
— Milchzucker 384.
— optisches Verhalten 385.
— Ranzigkeit 393.
— Salze 384.
— Schlemmmethode (Mayer) 393.
— Schmelzpunkt 384.
— spez. Gewicht 385.
— unlösliche Fettsäuren (Hehner) 386.
— Verseifungswert (Koettstorfer) 391.
— Wasser 383.
Buttermilch, Untersuchung 376.
Buttersäuregährung bei Futtermitteln 341.
Buttersäurepilz, Beschreibung 342.

C.

Calciumchlorid, Darstellung der Lösung 695.
Candlenuß, mikrosk. Abbildung 312.
Carnaubawachs, Nachweis in Wachs 429.
Caseïn, Bestimmung in Butter 384.
— — in Käse 378.
— — in Milch 363.
Caseïnprobe 368.
Cement (siehe auch Kalk) Untersuchung 116.
Ceresin, Nachweis in Wachs 429.
Chamäleon-Lösung, Darstellung $^1/_{100}$ Normal- 691.
Chlorammonium-Lösung, Darstellung 694.
Chlorbarium-Lösung, Darstellung 694.
Chlorcalcium-Lösung, Darstellung 695.
Chlor, Bestimmung im Boden 42.
— — in Pflanzenasche 207.
— — in Trinkwasser 575.
— — in Schmutzwasser 604.
Citronensäure-Lösung, Darstellung 688.
Citratmethode, zur Bestimmung der Phosphorsäure 163.
Cochenille-Tinktur, Darstellung 685.
Cognak 509.
Colchicin, Nachweis im Bier 547.
Colocynthin, Nachweis im Bier 547.
— in Spirituosen 507.
Condensierte Milch 376.
— Asche 377.
— Fett 376.
— Milchzucker 377.
— Proteïnstoffe 377.
— Rohrzucker 377.
— Wasser 376.
Conservierungsmittel für Butter 396.
— für Milch 371.
— für Stallmist 145.
Coprolithe 181.

Digitized by Google

Coprolithe,
— Feuchtigkeit 182.
— Kohlensäure 182.
— Phosphorsäure 181.
Cremometer, Beschreibung 349.
Crenothrix in Trinkwasser 588.
Cruciferenöle, Beschaffenheit 416.

D.

Denaturierungsmittel für Spiritus 499.
Dextrin, Bestimmung 230.
— — in Bier 541.
— — in Maische 480.
— — in Stärkezucker 456.
Dextrose, Bestimmung 230.
— neben Lävulose 464.
— Berechnung der Dextrose aus dem gewogenen Kupfer, Tabelle 706.
Dialyse des Honigs 470.
Diastase, Darstellung 690.
Diastase, Prüfung in der Maische 481.
Diastatische Kraft des Malzes 520.
Dicksaft (siehe auch Zuckerfabrikation) 439.
Diphenylamin, Darstellung der Lösung 696.
— zur Prüfung der Milch auf Salpetersäure 366.
— zur Prüfung des Wassers auf Salpetersäure 570.
Durchlüftbarkeit des Bodens, Bestimmung 67.
Dümas'sche Stickstoffbestimmung 147.
Düngergemische (Ammoniak-Superphosphat, Salpeter-Superphosphat, Kali-Superphosphat, Kali-Ammoniak-Superphosphat) Untersuchung 194.
— Feuchtigkeit 195 u. 673.
— Kali 195.
— Phosphorsäure 195 u. 672.
— Stickstoff 194 u. 674.
Düngemittel, künstliche,
— Allgemeine Untersuchungsmethoden 146.
— — Ammoniakstickstoff:
— — — Destillation mit Natron oder Magnesia 154.
— — — nach Knop-Wagner (Azotometer) 155.
— — — nach Schlösing 154.
— — Gesamtstickstoff:
— — — nach Dümas 147.
— — — nach Kjeldahl 150.
— — — nach Will-Varrentrapp (Natronkalkmethode) 146.
— — Kalibestimmung 165.
— — Phosphorsäure:
— — — an Eisenoxyd und Thonerde gebundene 165 u. 673.
— — — citratlösliche 165.
— — — wasserlösliche (Uranmethode) 160.
— — — wasserunlösliche 161.
Düngemittel, künstliche,
— — Phosphorsäure:
— — — — Citratmethode 163 u. 672.
— — — — Molybdänmethode 161 und 674.
— — Salpeterstickstoff:
— — — indirekte Methode (Abglühen) 156.
— — — nach Kjeldahl-Jodlbaur 160.
— — — nach Kjeldahl-Förster 160.
— — — mit dem Nitrometer 160.
— — — Reduktion zu Ammoniak 159 u. 675.
— — — Reduktion zu Stickoxyd (Schlösing-Wagner) 157.
— Berechnung des Mindergeldwertes der Düngemittel bei Mindergehalt 196.
— Maßregeln für die Düngerkontrolle 200.
— Probenahme und Verpackung 166.
— Untersuchung von Ammoniaksalz (schwefelsaures Ammon) 191.
— — — Apatit 181.
— — — Bakerguano 177.
— — — Blutmehl 168.
— — — Coprolithen 181.
— — — Düngergemischen 194.
— — — Fischguano 168.
— — — Fleischdüngemehl 168.
— — — Guano 174.
— — — Gyps 192.
— — — Haaren 168.
— — — Hornmehl 168.
— — — Kalisalpeter 190.
— — — Kalisalzen (Kochsalz, Viehsalz) 193.
— — — Knochenasche 177.
— — — Knochenkohle 177.
— — — Knochenmehl 169.
— — — Ledermehl 168.
— — — Maldenguano 177.
— — — Mejillones-Guano 177.
— — — Natronsalpeter 189.
— — — Peruguano 174.
— — — Phosphatgyps 192.
— — — Phosphorit 181.
— — — präcipitirten Phosphaten 182.
— — — Salpeter 189.
— — — Superphosphat 186.
— — — Superphosphatgyps 192.
— — — Thomasschlacke 178.
— — — Wolle 168.
— — — Wollstaub 168.
— Vorbereitung der Proben im Laboratorium 167 u. 671.
Düngerkontrolle 200.
Dünnsaft (siehe auch Zuckerfabrikation) 439.

Digitized by Google

E.

Einstreumittel für Stallmist 142.
— Bestimmung von Asche 144.
— Sand 144.
— Stickstoff 143.
— Wasser 142.
— Wasseraufsaugungsvermögen 142.
— — Beurteilung 144.
Eisenchlorid-Lösung, Darstellung 695.
Eisenoxyd, Bestimmung neben Thonerde 26.
Eisenoxydul, Bestimmung im Boden 44.
— — in Kalkstein, Mergel, 2c. 106.
— — in Thon 109.
Eiweiß, Bestimmung von Reineiweiß (nach Stutzer) 212.
— Roheiweiß 211.
— Prüfung auf, in Schmutzwasser 604.
Eiweißstoffe, Bestimmung in der Milch 364.
Elaïdinprobe 414.
Ellion's Extrakttabelle 734.
Emmerling's Fettextraktionsapparat 222.
Ensilage-Futter, Untersuchung (siehe auch Futtermittel) 246.
Entfärbungskraft der Knochenkohle 452.
Erstarrungspunkt der Fette, Bestimmung 400.
Essig 510.
— Prüfung auf Aldehyd 511.
— Alkohol 511.
— Extrakt 511.
— freie Mineralsäuren 511.
— fremde freie organische Säuren 513.
— Metalle 511.
— Mineralstoffe 511.
— Säuregehalt 510.
— scharfe Pflanzenstoffe 513.
— spez. Gewicht 511.
— Unterscheidung einzelner Essigsorten 513.
Essigpilz 341.
Extrakt-Bestimmung
— in Bier 540.
— in Bierwürze 523.
— in Malz 516.
— in Spirituosen 504.
— in Wein 553.
Extrakt-Tabelle
— nach Balling 719.
— nach Brix 722.
— nach Ellion 734.
— nach Schultze-Ostermann 729.

F.

Fäces siehe Harn und Kot.
Farbenmaß, nach Stammer 443.
Farbstoffe, in Butter 393.
Farbstoffe, in Spirituosen 506.
— in Wein 560.
Fäulnißpilze, Prüfung auf 240.
— Abbildung einiger Formen 341.
Fehling'sche Lösung, Darstellung 689.
Feld-Pfennigkraut, mikroskop. Abbild. 324.
Fermentativvermögen des Malzes, Bestimmung desselben 520.
Ferridcyankalium, Darstell. der Lösung 695.
Ferrocyankalium — — — 695.
Ferrichlorid — — — 695.
Fesca's Wage 475.
Fett, Bestimmung (über die einzelnen Fettbestimmungsmethoden in der Milch siehe diese) 221 u. 678.
Fette, Untersuchung der (siehe Öle) 397.
Fettextraktionsapparat 222.
Filtrationsfähigkeit des Bodens 63.
Fischguano und Fleischdüngemehl 168.
— Asche 169.
— Feuchtigkeit 169.
— Phosphorsäure 168.
— Sand 169.
— Stickstoff 168.
Fleischfuttermehl, mikroskop. Abbild. 329.
Flugbrand, Beschreibung 333.
Flugstaub, Beschädigung durch (siehe Rauchbeschädigung).
Füllmassen (siehe auch Zuckerfabrikation) 439.
Furfurol, Prüfung des Spiritus auf 502.
Fuselöl, Bestimmung nach Marquardt 497.
— — nach Röse-Stutzer-Reitmair 493.
Futterstoffe
— Allgemeine Untersuchungsmethoden 211.
— — Bestimmung von Asche 239.
— — Eiweiß 212.
— — — Reineiweiß nach Stutzer 212.
— — Fett (Ätherextrakt bzw. Rohfett) 221 u. S. 678.
— — Holzfaser 235.
— — nichteiweißartige Stickstoffverbindungen 213.
— — — Amidosäuren 215.
— — — Ammoniak 214.
— — — Säureamidstickstoff 215.
— — — Salpetersäure 219.
— — Prüfung auf Qualität (Schimmel- und Fäulnißpilze) 240.
— — Ranzigkeit des Futterstofffettes 223 u. 678.
— — Rohprotein (Gesamtstickstoffsubstanz) 211.
— — Stärke 231.
— — Trennung der Stickstoffverbind. 212.
— — verdauliche Kohlehydrate (nach Stutzer) 233.
— — verdauliche Stickstoffsubstanz (nach Stutzer) 219.

Digitized by Google

Futterstoffe, allgem. Unters. Meth.
— — Wasser (bzw. Trockensubstanz) 211.
— — wasserlösliche Stoffe 224.
— — — Asche 226.
— — — Extrakt 226.
— — — lösliche Kohlehydrate 226.
— — — lösliche Stickstoffverbindungen 226.
— — — Rohrzucker 230.
— — — Traubenzucker (Invertzucker, Maltose) 227.
— — — Trockensubstanz 226.
— Die in den Futtermitteln vorkommenden schädlichen Pilze 329.
— — Brandpilz 329.
— — Getreiderost 334.
— — Kartoffelpilz 329.
— — Mehlthaupilz 335.
— — Mutterkorn 336.
— — Schimmelpilze 338.
— — Spaltpilze 340.
— einige in verdorbenen Futtermitteln vorkommende tierische Schmarotzer 343.
— — Heumilbe 344.
— — Kornwurm 343.
— — Mehlmilbe 344.
— Geldwertsberechnung der Futtermittel und Minderwertsberechnung bei Mindergehalt 345.
— Grün- und Rauhfutter 242.
— — Berechnung des ursprünglichen Wassergehaltes 244.
— — Bestimmung der einzelnen Bestandteile 245.
— — Probenahme 242.
— — Wasser 242.
— — Zerkleinerung 242.
— Körner, Mehle 254.
— — Alkaloïdbestimmung in Lupinen 258.
— — Backfähigkeit, Bestimmung 255.
— — Nachweis des Ölens von Weizen 257.
— — Stärke 254.
— mikroskopische Untersuchung 260.
— — Cerealien und ähnliche, stärkereiche Futtermittel 263.
— — — Buchweizen 279.
— — — Gerste 272.
— — — Hafer 273.
— — — Mais 278.
— — — Reis 275.
— — — Roggen 265.
— — — Weizen 268.
— — — Nachweis des Roggenmehls im Weizenmehl 270 u. Tafel am Schluß.
— — Fleischfuttermehl 329.
— — Kartoffelmehl 281.
— — Leguminosen 282.
— — — Linse 285.

Futterstoffe, mikroskop. Untersuchung
— — — Lupine 286.
— — — Sandwicke 285.
— — — Saubohne 284.
— — — Schotenerbse 283.
— — — Sojabohne 286.
— — Rückstände der Ölfabrikation 288.
— — — Baumwollesamen 297.
— — — Candlenuß 312.
— — — Erdnuß 294.
— — — Hanfsamen 307.
— — — Kohlsaat 293.
— — — Kokosnuß 302.
— — — Leindotter 311.
— — — Leinsamen 288.
— — — Mohnsamen 306.
— — — Nigersamen 308.
— — — Ölmadie 310.
— — — Olivenkerne 312.
— — — Palmkerne 301.
— — — Raps- und Rübsensamen 290.
— — — Ricinussamen 314.
— — — Sesamsamen 300.
— — — Sommerrübsen 292.
— — — Sonnenblumenkerne 304.
— — — Winterraps 291.
— — Sägemehl 327.
— — Unkrautsamen 316.
— — — Ackersenf 316.
— — — Ackerspörgel 326.
— — — Feld-Pfennigkraut 324.
— — — Hederichsamen 317.
— — — Hirtentäschchen 323.
— — — Knöterich, ampferblätteriger 323.
— — — Kornrade 319.
— — — Kresse 325.
— — — Sauerampfer 322.
— — — Senf, schwarzer 318.
— — — — weißer 318.
— — — Vogelmiere 320.
— — — Wachtelweizen 325.
— — — Wegerich 321.
— — — Windenknöterich 322.
— Ölkuchen, Kleie 260.
— Ölsamen 253.
— — Fett 253.
— — Holzfaser 253.
— — Ranzigkeit des Fettes (freie Fettsäuren) 253.
— — Senföl 254.
— — Stärke 253.
— — wasserlösliche Stoffe 253.
— Sauerfutter, Preßfutter (Ensilage), Schnitzel 246.
— — Fett 248.
— — freie flüchtige Säuren 247.
— — gebundene flüchtige Säuren 248.
— — Stickstoff 246.

Digitized by Google

Futterstoffe
— Schlempe, Pülpe, Melasse, Treber, Trester 248.
— — Alkohol 250.
— — Asche 250.
— — Dextrin 250.
— — Fett 249.
— — freie Säuren 249.
— — freie Schwefelsäure 249.
— — Glycerin 250.
— — Holzfaser 250.
— — Stickstoff 249.
— — Wasser 248.
— — Zucker 250.
— Wurzelgewächse, Kartoffeln, Rüben 251.
— — Asche 252.
— — Probenahme 251.
— — Rohrzucker 252.
— — spez. Gewicht 252.
— — Stärke 252.
— — Traubenzucker 252.
— — wässeriger Extrakt 252.
— — Wasser 251.

G.

Gährkraft, der Hefe 537.
Gährungspilze 341.
Gallisin, im Honig 466.
Geldwertsberechnung der Futtermittel 345.
— der Düngemittel 196.
Gesteine, Untersuchung 99.
— Aufschließen mit Flußsäure 100.
— — mit kohlensaurem Barium oder Bariumhydroxyd 100.
— — mit kohlensaurem Kalium-Natrium 100.
— Bestimmung von Eisenoxydul 102.
— — kohlensauren Verbindungen 102.
— — Quarzgehalt 101.
— — Schwefelverbindungen 102.
— — Silikaten 101.
— Verwitterbarkeit 103.
Getreiderost 334.
Glycerin, Bestimmung in Bier 543.
— in Fetten 409.
— in Schlempe 250.
— in Wein 553.
Goldewe'u.Schönjahn'scher Keimapparat661.
Grünfutter (siehe auch Futtermittel) 242.
Guano (siehe Peru-Guano) 177.
Gyps, als Einstreumittel für Stallmist 192.
— Untersuchung auf Feuchtigkeit 193.
— Kalk 192.
— Magnesia 192.
— Sand 193.
— Schwefelsäure 192.
— Unlösliches 193.
— Bestimmung im Boden 17.

H.

Haare 168.
Untersuchung auf
— Asche 169.
— Feuchtigkeit 169.
— Phosphorsäure 168.
— Sand 169.
— Stickstoff 168.
Härte-Bestimmung, in Wasser 577.
Hafer, mikroskop. Abbild. 273.
Hanfsamen mikroskop. Abbild. 307.
Harn 122.
Untersuchung auf
— Ammoniak 124.
— Asche 124.
— Chlor bzw. Kochsalz 125.
— Eiweiß 130.
— Harnsäure 129.
— Harnstoff 125.
— Hippursäure 129.
— Kohlensäure 130.
— Kohlenstoff 130.
— Phosphorsäure 131.
— Schwefel 132.
— Schwefelsäure 132.
— spez. Gewicht 122.
— Stickstoff 124.
— Trockensubstanz 122.
— Wasserstoff 130.
— Zucker 131.
Harnsäure, Bestimmung im Harn 129.
Harnstoff, Bestimmung im Harn 125.
Harz, Bestimmung im Hopfen 522.
— Bestimmung im Wachs 429.
Harzöl, Nachweis von 424.
Hederich, mikroskop. Abbild. 317.
Hefe 525.
— Analyse derselben 527.
— Prüfung auf Gährkraft 537.
— Reinzucht 533.
— -Arten, mikroskop. Abbild. 528.
Heumilbe, Abbildung 344.
Hippursäure, Bestimmung im Harn 129.
Hirtentäschchen, mikrosk. Abbild. 323.
Holzasche, Untersuchung 210.
Holzessig, Erkennung 513.
Holzfaser, Bestimmung 235.
Holzgeist 499.
— als Denaturierungsmittel 499.
— Prüfung auf-, im Spiritus 500.
Honig 462.
Untersuchung auf
— Asche 467.
— Dextrin 469.
— Dextrose 464.
— Dialyse 470.
— nach der Gährmethode 468.
— Gallisin 466.
— Invertzucker 464.

Digitized by Google

Honig, Untersuchung auf:
— Lävulose 464.
— optisches Verhalten 463.
— Pollen 467.
— Rohrzucker 464.
— Rohrzucker, Verfälschung mit 471.
— Säure 467.
— spez. Gewicht 463.
— Stickstoff 466.
— Verfälschungen 467.
— Wachs 467.
— Wasser 463.
Hopfenbitter, Prüfung auf 546.
Hopfenmehl, Bestimmung des 522.
Hornmehl 168.
Untersuchung auf
— Asche 169.
— Feuchtigkeit 169.
— Phosphorsäure 168.
— Sand 169.
— Stickstoff 168.
Humus, Bestimmung im Boden 15.
— — in Kalksteinen und Mergeln 106.

J.

Indigo-Lösung, Darstellung zur Prüfung auf Salpetersäure 696.
Invertzucker, Bestimmung 230.
Invertzucker, neben Rohrzucker 437.
— Berechnung aus dem gewogenen Cu Tabelle 708.

J.

Japanwachs, Nachweis im Bienenwachs 429.
Jauche, Untersuchung derselben 141.
Jodzahl, Bestimmung nach Hübl 406.

K.

Käse 378.
Untersuchung auf
— Casein (Stickstoffsubstanz) 378.
— Fett 378.
— fremde Zusätze 379.
— Käsegift 380.
— Milchzucker 378.
— Salze 378.
— Wasser 378.
Käsefehler 380.
Käsegift 380.
Käsemilbe 344.
Kali, -Bestimmung 30 u. 165.
Kali-Ammoniak-Superphosphat-Untersuchung 194.
Kalilauge, Darstellung der Lösung 694.
Kalisalze (Kochsalz und Viehsalz) 193.
Untersuchung auf
— Alkalien (Kali und Natron) 193.
— Chlor 194.
— Feuchtigkeit 193.
— Kalk 194.
— Magnesia 194.
— in Säure unlöslichen Rückstand (Thon, Sand, etwaiges Wermutpulver bei Viehsalz) 194.
— Schwefelsäure 194.
Kali-Superphosphat, Untersuchung 194.
Kaliumpermanganat, siehe „Chamäleon".
Kalk, Bestimmungsmethoden desselben 29.
Kalk, gebrannter 114.
— Bestimmung von Kohlensäure 115.
— — schnelle Qualitätsbestimmung 115.
— — vollständige Analyse 115.
— — Wasser 114.
— Kalkwasser, Kalkmilch, Darstellung 694.
Kalksaccharat, Untersuchung des 446.
Kalkstein-Untersuchung (siehe auch Mergel) 105.
Kaolin, Zusammensetzung 110.
Kapillaranziehung des Bodens, Bestimmung der 59.
Kartoffeln, Untersuchung für Brennereizwecke 472 (siehe auch Futtermittel 251).
Kartoffelmehl, mikroskop. Abbild. 281.
Kartoffelpilze 329.
Keimapparat von Goldewe und Schönjahn 661.
— von König 659.
— von Nobbe 657.
— von Stainer 660.
Keimbett aus Fließpapier 659.
Keimfähigkeit der Samen, Ermittelung 657.
Kirschbranntwein, Erkennung 509.
Kjeldahl'sche-Stickstoffbestimmungsmethode 150.
Kleeprobenstecher von Nobbe 653.
Kleie, Untersuchung 260.
Knapp'sche Lösung, Darstellung 690.
Knochenasche u. Knochenkohle, Untersuchung als Düngemittel 177.
Untersuchung auf:
— Ätzkalk 177.
— Feuchtigkeit 177.
— Kohlensäure 177.
— Phosphorsäure 177.
— Salzsäure 178.
— Schwefelsäure 178.
Knochenkohle, Untersuchung für die Zuckerfabrikation 451.
— auf Entfärbungskraft 452.
— auf Kohlensäure 453.
— auf Kohlenstoff, Sand und Thon 451.
— auf Schwefelsäure und Schwefel 451.
— auf Wasser 451.

Digitized by Google

Knochenmehl 169.
Untersuchung auf:
— Asche 169.
— Feinheit 170.
— Feuchtigkeit 169.
— Haut und hornartige Stoffe 170.
— Phosphorsäure 169.
— Sand 169.
— Stickstoff 169.
—, Was ist Knochenmehl? 170.
Knöterich, ampferblätteriger, mikroskop. Abbildung 323.
Knop'scher Schlemmcylinder 12.
Kochsalz (Viehsalz) 193.
— Nachweis im Boden 42.
König's Keimapparat 659.
Königswasser, Darstellung 694.
Körner der Cerealien, Untersuchung 254.
— der Leguminosen, Untersuchung 254.
Kohäsion des Bodens, Bestimmung der 70.
Kohlehydrate, Bestimmung derselben 224.
— verdauliche 233.
Kohlensäure, Bestimmung im Bier 544.
— — im Boden 16.
— — im Kalk 115.
— — im Mergel und Kalkstein (nach Scheibler) 105.
— — im Thon 109.
— — im Wasser 579.
— — Berechnung nach Scheibler's Meth. Tabelle 703.
Kohlsaat, mikroskop. Abbildung 293.
Kokosnuß, mikroskop. Abbildung 302.
Kornprobenstecher 653.
Kornrade, mikroskop. Abbildung 319.
Kornwurm, Abbildung 343.
Kot 132.
— Allgemeine Untersuchung 132.
— Bestimmung der Stoffwechselprodukte darin 133.
Kraut siehe Obstkraut.
Kresse, mikroskop. Abbildung 325.
Kühn'scher Schlemmcylinder 7.
Kupfer, Bestimmung im Boden 45.
— — in der Pflanzenasche 206.
Kupferhydroxyd, Darstellung zum Fällen der Eiweißstoffe 688.
Kupferlösung, Fehling'sche, Darstellung 689.

L.

Labessenz, Untersuchung von 382.
Labgährprobe 369.
Labpulver, Untersuchung von 382.
Lackmustinktur, Darstellung 684.
Lävulose, Bestimmung neben Dextrose 464.
Laktobutyrometer, Bestimmung des Milchfettes mit 350.
— Berechnung des Fettgehaltes nach Tabelle 716.
Laktodensimeter, Anwendung 348.
— Korrektions-Tabelle f. d. Laktodensim.-Grade 714 u. 715.
Laktokrit, Anwendung 355.
Laktoprotein, Bestimmung in der Milch 363.
Laktoskop 357.
Leberthran, Untersuchung des 421.
Ledermehl 168.
Untersuchung auf:
— Asche 169.
— Feuchtigkeit 169.
— Phosphorsäure 168.
— Sand 169.
— Stickstoff 168.
Leindotter, mikroskop. Abbildung 311.
Leinöl, Untersuchung von 417.
Leinsamen, mikroskop. Abbildung 288.
Leptomitus lacteus, in Schmutzwasser 609.
Linse, mikroskop. Abbildung 285.
Liqueur, Untersuchung 488.
Lösungen, Darstellung derselben für die Analyse 680 bis 699 (über die Darstellung der einzelnen Lösungen siehe bei den betreffenden Stichwörtern); desgl. nach Blochmann 697.
Lupine, mikroskop. Abbildung 286.
Lupinenalkaloide, Bestimmung d. 259.
Lupinin, Bestimmung des 258.
Lupulin, Bestimmung des 522.

M.

Magensaftlösung, Darstellung 689.
Magnesia, Bestimmungsmethode derselben 29.
Magnesiamixtur, Darstellung 688.
Mais, mikroskop. Abbildung 278.
Maisbrand, Abbildung u. Beschreibung 333.
Maldenguano 177.
Untersuchung auf:
— Asche 177.
— Feuchtigkeit 177.
— Phosphorsäure 177.
— Sand 177.
— Stickstoff 177.
Maltose, Bestimmung 230.
— in Maische 480.
— Berechnung aus dem gewogenen Kupfer, Tabelle 709.
Malz, Untersuchung des 516.
Malzessig, Untersuchung des 513.
Malzkraut (siehe auch Obstkraut) 459.
Mangan, Bestimmungsmethode desselben 28.
Maßregeln für den Milchhandel 373.
— für die Düngerkontrolle 200.
— für die Milchkontrolle 375.
Mehl, Untersuchung 270.
Mehle der Cerealien, Untersuchung 254.
— der Leguminosen, Untersuchnng 254.
Mehlmilbe, Abbildung 344.

Digitized by Google

Mehlthaupilz, Beschreibung 335.
Mejillonesguano 177.
Untersuchung auf:
— Asche 177.
— Feuchtigkeit 177.
— Phosphorsäure 177.
— Sand 177.
— Stickstoff 177.
Melasse, Untersuchung 248.
— Verwendung für Spiritusfabrikation 476.
— Untersuchung in der Zuckerfabrikation 439.
Melassekalk, Untersuchung 446.
Menyanthin, Nachweis im Bier 547.
Mergel 105.
— Beurteilung 107.
Untersuchung auf:
— Eisenoxydul 106.
— Kohlensäure, gewichtsanalytisch 105.
— — nach Scheibler 105.
— organische Stoffe 106.
— Schwefelverbindungen 106.
— Wasser 105.
—, vollständige Analyse 106.
Metaphenylendiamin, Darstellung der Lösung 696.
Metaphenylendiaminprobe, auf salpetrige Säure 572.
Mikroskopische Untersuchung der Futtermittel 260.
Mikroskopische Untersuchung des Wassers 584 u. 606.
Milbe (Heumilbe, Mehlmilbe) Abbild. 344.
Milch, abgerahmte, Untersuchung 376.
— — condensierte, siehe auch condens. Milch 376.
Milch, Voll-
Bestimmung von
— — Albumin 363.
— — Asche 365.
— — Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades 369.
— — Casein 363.
— — Caseinprobe 367.
— — Fett 360.
— — Gährprobe 367.
— — Gesamtstickstoff 363.
— — Haltbarkeit 367.
— — Labgährprobe 369.
— — Laktoprotein 363.
— — Milchzucker 365.
— — Säure 367.
— — Salpetersäure 366.
— — Serum, Untersuchung des 365.
— — spez. Gewicht 358.
— — Trockenrückstand 360.
— — Wasser 360.
— — Wasserzusatz, Nachweis 365.
Milch
Untersuchung nach
— Aräometrischer Fettbestimmungsmethode von Soxhlet 351.
— — — Tabelle zur Berechnung 717 u. 718.
— Cremometer 349.
— Laktobutyrometer 350.
— — Berechnung des Fettgehaltes nach d. Lakt.-Tabelle 716.
— Laktodensimeter 348.
— Corrections-Tab. 714 u. 715.
— Laktokrit 355.
— Laktoskop (Feser) 357.
— Maßregel für den Milchhandel 373.
— Milchfehler 372.
— Nachweis von Conservierungsmitteln 371.
— — Benzoësäure 371.
— — Borsäure 371.
— — Salicylsäure 371.
— — Soda 372.
— Unterscheidung von frischer und gekochter Milch 372.
Milchfehler 372.
Milchhandel, Maßregeln für 373.
Milchkontrolle 375.
Milchserum 365.
Milchzucker, Bestimmung in Butter 384.
— — in Käse 378.
— — in Milch 365.
— Berechnung aus dem gewogenen Kupfer, Tabelle 712.
Millon's Reagenz, Darstellung 696.
Mineralöl, Nachweis von 424.
Mineralphosphat Untersuchung von 178.
Mineralsäure, freie, Nachweis im Essig 514.
Mohnsamen, mikrosk. Abbildung 306.
Molken, Untersuchung von 376.
Molybdänlösung, Darstellung 687.
Molybdänmethode, Bestimmung der Phosphorsäure nach 161 u. 672.
Molybdänrückstände, Aufarbeitung 702.
Moorboden, Untersuchung von, (siehe auch Boden) 84.
Most, Untersuchung von 551.
Mostwagen:
— nach Babo (Klosterneuburger) 551.
— — Balling (Saccharometer) 551.
— — Oechsle 551.
— — Schmidt-Achert 552.
— — Wagner 551.
— Vergleichende Angaben verschiedener, Tabelle 747.
Mus, Untersuchung (siehe auch Obstkraut) 459.
Mutterkorn, Abbildung u. Beschreibung 336.

Digitized by Google

N.

Nährgelatine, Darstellung zu Plattenkulturen 592.
Natriumacetat-Lösung, Darstellung 687.
Natriumphosphorwolframat, Darstellung der Lösung 692.
Natriumcarbonat-Lösung, Darstellung 694.
Natriumphosphat- " " 694.
Natron, Bestimmung 30.
Natronkalkmethode (Stickstoffbestimmung) 146.
Natronlauge, Darstellung der Normal- 683.
— — gewöhnl. Lösung 694.
Neutralfett, Bestimmung in den Fetten 411.
Nigersamen, mikroskop. Abbildung 308.
Nitrometer 160.
Nobbe'scher Keimapparat 657.
Nobbe'scher Klee- u. Kornprobenstecher 653.
Nobbe'sche Spreusege 656.
Nöbel'scher Schlemmcylinder 8.
Normal-Lösungen, Darstellung der Normal-Alkalilaugen 683.
— — — der Normal-Säuren 680.
Neßler's Reagenz, Darstellung 693.

O.

Obergrund und Oberkrume im Boden 2.
Obst, Untersuchung von 550.
Obstessig 513.
Obstkraut 459.
Untersuchung:
— Mineralstoffe 461.
— optisches Verhalten 460.
— Säure 461.
— Stickstoff 461.
— Wasser 460.
— Zucker 460.
Öle und Fette 397.
Untersuchung:
— Azetylzahl 409.
— Bestimmung des flüssigen und festen Anteils der unlöslichen Fettsäuren 408.
— Brechungsexponent (Refraktometer) 401.
— Elaïdinprobe 414.
— Erstarrungspunkt 400.
— Esterzahl (Azetylzahl) 409.
— freie Fettsäuren 411.
— Glyzerin 409.
— Jodzahl (Hübl) 406.
— Neutralfett 411.
— Polarisation 401.
— Reaktionen einiger Fette 416.
— Sauerstoffaufnahme 416.
— Schmelzpunkt 400.
— spektroskopische Untersuchung 401.
— spez. Gewicht 398.
Öle u. Fette:
— Unterscheidung der einzelnen Fette und Öle 406.
— — der trocknenden Öle von den nicht trocknenden 414.
— — von Harzöl 424.
— — von Mineralöl 424.
— — von Theeröl 424.
— unverseifbare Bestandteile 423.
— — Colophonium, Nachweis 425.
— — feste Substanzen 425.
— — flüssige Substanzen 423.
— Verhalten zu einzelnen Reagentien 414.
— — zu Sauerstoff 416.
— — zu Schwefelsäure 415.
— Verunreinigungen 405.
— Viskosität 404.
— Wasser 405.
Ölkuchen Untersuchung 260.
Ölmadie, mikroskop. Abbild. 310.
Olivenkerne, mikroskop. Abbild. 312.
Olivenöl, Eigenschaften 417.
Organische Stoffe, Bestimmung im Boden 14.
— — im Mergel und Kalkstein 106.
— — in Wasser 568 und 601.
Oxalsäure, Bestimmung im Guano 175.
— Darstellung $^1/_{100}$ Normal- 691.

P.

Palmkerne, mikroskop. Abbild. 301.
Pankreassaft, Darstellung 689.
Paraffin, in Wachs 429.
Peruguano 174.
— aufgeschlossener 177.
— Untersuchung auf:
— — Kali 177.
— — lösliche Phosphorsäure 177.
— — sonstige Bestandteile 177.
— — Stickstoff 177.
— roher 174.
— Untersuchung auf:
— — Ammoniakstickstoff 174.
— — Asche 176.
— — Feuchtigkeit 175.
— — Gesamtstickstoff 174.
— — Kali 175.
— — Oxalsäure 174.
— — Phosphorsäure 174.
— — Salpetersäurestickstoff 174.
Pflanzenasche, Darstellung u. Untersuchung (siehe auch Aschen-Analyse) 202.
Phenolphtalein, Darstellung der Lösung 685.

Digitized by Google

Phosphatgyps 192.
Untersuchung auf:
— Feuchtigkeit 193.
— Kalk 192.
— lösliche Phosphorsäure 192.
— Magnesia 192.
— Sand 193.
— Schwefelsäure 192.
— Unlösliches 193.
— unlösliche Phosphorsäure 192.
Phosphorit 181.
Untersuchung auf:
— Feuchtigkeit 182.
— Kohlensäure 182.
— Phosphorsäure 181.
Phosphorsäure:
— Bestimmungsmethoden 160.
— — wasserlösliche 160.
— — — maßanalytisch (Urantitrirung) 160.
— — wasserunlösliche 161.
— — — Citronensäuremethode 163.
— — — — Nachträge 672.
— — — Molybdänmethode 161.
— — — — Nachträge 672.
— citratlösliche 165.
— gebundene, an Eisenoxyd und Thonerde 182 u. 673.
— Berechnung aus dem gewogenen pyrophosphors. Magnesium. Tabelle 748.
Phosphorwolframs. Natrium, Darstellung der Lösung 692.
Pikrinsäure, Nachweis im Bier 547.
Pikrotoxin, Nachweis im Bier 547.
Platinchlorid, Darstellung 695.
Platin-Rückstände, Aufarbeitung 700.
Polarisation der Fette 401.
— des Rübensaftes 432.
— des Weines 557.
Porosität des Bodens, Bestimmung 48.
— Ermittelung der, beim Schiefer 104.
Portland-Cement 118.
— chemisch-physikalische Prüfung.
— chemische Untersuchung 118.
— physikalische Prüfung 120.
Porzellanerde, Zusammensetzung 110.
Präcipitate (Phosphate) 182.
Untersuchung auf
— an Eisen und Thonerde gebundene Phosphorsäure 182.
— Arsen 184.
— citratlösliche Phosphorsäure 182.
— Gesamtphosphorsäure 182.
Preßfutter, Untersuchung 246.
Preßlinge, Untersuchung 449.
Preßschlamm, Untersuchung 448.
Probenstecher für Sämereien 653.
Ptyalin-Lösung, Darstellung 233.
Pülpe, Untersuchung 248.
Puzzolan-Cement, Gewinnung 116.
Pyknometer 358.
Pyridinbasen, als Denaturierungsmittel 500.
— Nachweis im Spiritus 502.

Q.

Quarz, Bestimmung im Boden 37.
— Bestimmung in Gestein und Verwitterungsprodukten 99.
Quassiin, Nachweis im Bier 547.
Quecksilberlösung nach Sachsse und Knapp, Darstellung 690.

R.

Raffinationswert des Rohzuckers 446.
Raffinose, Bestimmung im Zucker 441.
Rahm, Untersuchung 376.
Ranzigkeit des Futterstofffettes 223 und Nachträge 678.
Raps, mikroskop. Abbild. 290.
Rauchbeschädigung:
— Nachweis der Beschädigungen durch gasige und saure Bestandteile des Rauches 622.
— — Chemische Untersuchung der entnommenen Pflanzenteile 635.
— — — Beschädigung durch Ammoniak 638.
— — — — durch Arsen 638.
— — — — durch Chlor 637.
— — — — durch Flußsäure 639.
— — — — durch Salzsäure 637.
— — — — durch Schwefelsäure und schweflige Säure 635.
— — — — — Bestimmung der Asche 636.
— — — — — Bestimmung der Gesamtmenge an Schwefelsäure und Schwefel 635.
— — — — — Bestimmung der in Wasser löslichen Schwefelsäure bzw. des anhängenden Flugstaubes 635.
— — — — — Bestimmung der Kohlensäure 636.
— — — — durch Schwefelwasserstoff 638.
— — — — — Stickstoffsäuren 638.
— — Chemische Untersuchung der Rauchgase und Brennmaterialien 640.
— — — Bestimmung des Schwefels in den Brennmaterialien 643.
— — — — flüchtiger Schwefel 644.
— — — — Gesamtschwefel 643.
— — — Bestimmung der schwefligen Säure im Rauchgas 640.

Digitized by Google

Rauchbeschädigung
— — Chemische Untersuchung des Bodens 639.
— — Probenahme 634.
— — Vorprüfung und Augenscheinnahme 623.
— — — Beachtung des Grades der Erkrankung je nach der Entfernung von der Rauchquelle 632.
— — — Beachtung des verschiedenen Grades der Erkankung der einzelnen Baumgattungen und Feldfrüchte 630.
— — — Beachtung der herrschenden Windverhältnisse der Gegend 623.
— — — — der richtigen Zeit der Besichtigung und Probenahme 623.
— — — — sonstiger abnormer Erscheinungen an den Gewächsen 633.
— — — — der äußeren Merkmale und Erscheinungen der Vegetation 624.
— Nachweis der Beschädigung durch Staub aller Art 644.
Rauhfutter, Untersuchung 242.
Reagentien, Darstellung von Lösungen derselben 680—696.
— desgl. nach Blochmann 697.
Refraktometer, Anwendung 401.
Reinasche, Bestimmung der 205.
Reineiweiß, Bestimmung des 212.
Reinheit des Zuckers 446.
Reinheitsquotient des Rübensaftes 434.
— bei der Spiritusfabrikation 480.
Reis, mikroskop. Abbild. 275.
Rendement des Rohzuckers 446.
Rhodankaliumlösung, Darstellung der Lösung 695.
Ricinus, mikroskop. Abbild. 314.
Roggen, mikroskop. Abbild. 265.
Roggenmehl, Nachweis im Weizenmehl 270.
Rohfett, Bestimmung 221 u. 648.
Rohprotein, Bestimmung 211.
Rohweinstein, Untersuchung von 566.
Rohrzucker, Bestimmung 230.
— (siehe auch Zuckerfabrikation) 454.
— neben Invertzucker 440.
Romancement, Untersuchung 117.
Rosolsäure, Darstellung der Lösung 685.
Rüben, Futter-Untersuchung 251.
— Zucker, vergl. Zuckerrüben.
Rübenkraut, Untersuchung (siehe auch Obstkraut) 459.
Rübsen, mikroskop. Abbildung 290.
Rührwerk (nach Stutzer) 164.
Rum 510.

S.

Saccharimeter, Angaben des nach Mitscherlich 433.
— Soleil-Dúboscq 433.
— Soleil-Ventzke-Scheibler 433.
— Wild 433.
— Wild-Laurent 433.
Saccharin, Nachweis in Bier, Wein ꝛc. 546.
Saccharometer von Balling 431.
Sachsse'sche Lösung, Darstellung 690.
Sämereien, Untersuchung der 652—658.
— Beantwortung des Befundes 667.
— Echtheit des Samens 654.
— einzusendende Menge 652.
— Gebrauchswert 665.
— Keimungsdauer und Keimungsenergie 662.
— Keimfähigkeit, Ermittelung 657.
— — — bei Runkel- und Zuckerrüben 662.
— — Keimapparate:
— — — von Goldewe und Schönjahn 661.
— — — von Nobbe 657.
— — — von Stainer 660.
— — — vom Verfasser 659.
— — Keimbett aus Fließpapier 659.
— Keimfähigkeit verschiedener Sämereien 664.
— Latitüde 666.
— Mittelprobe 654.
— Probenahme 652.
— Reinheit 656.
— Sonstige Bestimmungen:
— — absolutes Gewicht 665.
— — spez. Gewicht 666.
— — Volumgewicht 666.
— Untersuchungsheft, Einrichtung desselben 667.
Säureamidstickstoff, Bestimmung 213.
Salicylsäure, Nachweis im Bier, Wein ꝛc. 547.
— in Milch 371.
Salpeter 189.
— Kalisalpeter und Natronsalpeter 190.
— Untersuchung auf:
— — Chlor 190.
— — Feuchtigkeit 190.
— — Kali 190.
— — Kalk 190.
— — Magnesia 190.
— — Sand 190.
— — Schwefelsäure 190.
— — Stickstoff 190.
Salpetersäure, Nachweis in der Milch 366.
— Bestimmung im Wasser 570.
Salpeterstickstoff, Bestimmung 156.
— — Nachträge 675.

Digitized by Google

Salpeterſuperphosphat, Unterſuchung 194.
Salpetrige Säure, Nachweis im Waſſer 572.
Salzſäure, Darſtellung der Normal- 680.
Sand, Beſtimmung im Boden 21.
— Trennung von Kieſelſäure 33.
Sandwicke, mikroſkop. Abbildung 285.
Saturationsgas, Unterſuchung auf Kohlenſäure, ſchwefelige Säure und Schwefelwaſſerſtoff 453.
Saubohne, mikroſkop. Abbildung 284.
Sauerampfer, mikroſkop. Abbildung 322.
Sauerfutter, Unterſuchung 246.
Sauerſtoff, Beſtimmung im Waſſer 581.
Sauerſtoffaufnahme der Fette 416.
Schafwolle (ſiehe Wolle).
Scheideſchlamm (ſiehe auch Zuckerfabrikation) 448.
Schimmelpilze, Prüfung auf 240.
— Beſchreibung 338.
Schlemmanalyſe des Bodens 7.
Schlempe (ſiehe auch Futtermittel) 248.
— (ſiehe auch Spiritusfabrikation) 486.
Schlempekohle (ſiehe auch Zuckerfabrikation) 449.
Schlöſing-Wagner'ſche Stickſtoffbeſtimmung 157.
Schmelzpunkt, Beſtimmung in Fetten 400.
Schmiermittel 426.
— freie Säuren 426.
— Mineralſtoffe 426.
— Verharzung 427.
— Verſeifung 426.
— Viskoſität 427.
Schmutzwaſſer, Unterſuchung desſelben (ſiehe unter Waſſer) 598.
Schnitzel (ſiehe auch Futtermittel) 246.
— (ſiehe auch Zuckerfabrikation) 449.
Schöne'ſcher Schlemmapparat 9.
Schönjahn und Goldewe'ſcher Keimapparat 661.
Schüttelwerk, nach Stutzer für Superphosphate 187.
— — — für Thomasmehl 181.
Schumann's Pyknometer 120.
Schwefel, Beſtimmung im Boden 42.
— — in Brennmaterialien 643.
— — im Harn 132.
Schwefelige Säure, Beſtimmung in Bier und Wein 544.
— — in den Rauchgaſen 641.
Schwefelſäure, Beſtimmung im Boden 30.
— Beſtimmung in den Pflanzen 207, 208.
— — bei Rauchbeſchädigungen 635.
— — im Waſſer 576.
Schwefelſäure, Darſtellung der Normal- 680.
Schwefelung des Hopfens, Nachweis 523.
Schwefelwaſſerſtoff, Beſtimmung im Waſſer 602.
Schweineſchmalz, Unterſuchuug 420.
— Prüfung auf Baumwollſamenöl 420.
Schultze-Oſtermann's Extrakt-Tabelle 729.
Seignettesalz-Löſung, Darſtellung 689.
Seifenlöſung, Darſtellung für Härtebeſtimmungen 693.
Senf, ſchwarzer, mikroſkop. Abbildung 318.
— weißer, mikroſkop. Abbildung 318.
Senföl, Beſtimmung in Cruciferenſamen 254.
Seſam, mikroſkop. Abbildung 300.
Silbernitrat-Löſung, Darſtellung 695.
Silber-Rückſtände, Aufarbeitung 700.
Silikatbaſen, Beſtimmung im Boden 18.
Soda, Nachweis in Milch 372.
Sojabohne, mikroſkop. Abbildung 286.
Sommerrübſen, mikroſkop. Abbildung 292.
Sonnenblumenkerne, mikroſkop. Abbildung 304.
Soxhlet'ſcher Fettbeſtimmungsapparat 351.
Spaltpilze, Abbildung einiger 340.
Spektroſkopiſche Unterſuchung von Fetten 401.
Spez. Gewicht, Beſtimmung mit Aräometer 489.
— mit Pyknometer 358.
— mit Schumann's Pyknometer 120.
— mit Weſtphal'ſcher Wage 358.
— nach Feska, bei Kartoffeln 474.
— nach Stohmann, bei Kartoffeln 473.
Spiritusfabrikation 472.
— Beurteilung des Brennereibetriebes 488.
— Rohmaterialien 472.
— — Getreidearten 475.
— — Hefe 478.
— — Kartoffeln 472.
— — Maiſche, ſüße 478.
— — — Berechnung der nicht aufgeſchloſſenen Stärke 481.
— — — — des Reinheitsquotienten 480.
— — — — des Trebervolumens 481.
— — — Dextrin 479.
— — — Ermittelung des Verlaufes der Zuckerbildung 478.
— — — Maltoſe 479.
— — — Prüfung auf unaufgeſchloſſene Stärke 478.
— — — Saccharometergrade 479.
— — Maiſche, vergohrene 481.
— — — Alkohol 484.
— — — Dextrin 482.
— — — Diaſtaſeprüfung 481.

Digitized by Google

Spiritusfabrikation
— — — Maische, Maltose 482.
— — — saccharometrische Prüfung 482.
— — — Säure 484.
— — — Vergährungsgrad 482.
— — Malz 478.
— — Melasse 476.
— — Schlempe 486.
— — Wasser 472.
— Spiritus 488.
— Untersuchung auf:
— — Ätherarten 506.
— — ätherische Öle 505.
— — Aldehyd 502.
— — Alkohol 488.
— — Tabelle zur Berechnung 740 und 746.
— — Bitterstoffe 507.
— — Denaturierungsmittel 499.
— — Essenzen 505.
— — Extrakt 504.
— — Farbstoffe 506.
— — Furfurol 502.
— — Fuselöl, Bestimmung 493.
— — — nach Marquardt 497.
— — — nach Röse-Stutzer-Reitmeir 493.
— — — qualitativer Nachweis 499.
— — Metalle 508.
— — Mineralstoffe 504.
— — Pflanzenextrakt 504.
— — Prüfung auf Säuren 503.
— — spez. Gewicht 488.
— — Zucker 504.
— — Unterscheidung einzelner Branntweinsorten 508.
Spörgel, mikroskop. Abbildung 326.
Spreufege für Sämereien, von Nobbe 656.
Stärke, Bestimmung derselben 231.
— Berechnung nach dem gewogenen Kupfer, Tabelle 710.
— — aus dem spez. Gewicht bei Kartoffeln, Tabelle 739.
— Prüfung auf unaufgeschlossene in der Maische 478.
Stärkelösung, für jodometrische Arbeiten, Darstellung 602 und 692.
Stärkesyrup u. Stärkezucker 456.
Untersuchung auf:
— Asche 459.
— Dextrin 456.
— Traubenzucker 456.
— vergährbare Stoffe 457.
— Wasser 456.
— wasserunlösliche Stoffe 459.
Stärkezuckeressig 513.
Stainer'scher Keimapparat 660.
Stallmist 134.
— Berechnung der Resultate auf ursprünglichen Stallmist 139.
— Jauche 141.
— Probenahme 134.
— Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit 136.
— — Ammoniak, flüchtiges 136.
— — — gebundenes 136.
— — Gesamtstickstoff 136.
— — Salpetersäure 136.
— — Schwefelsäure 136.
— — Trockenrückstand 136.
— — — Asche und deren Bestandteile 137.
— — — Chlor 137.
— — — Feuchtigkeit 137.
— — — Kohlensäure 137.
— — — Phosphorsäure 137.
— — — Schwefel 137.
— — — Schwefelsäure 137.
— Untersuchung des festen Anteiles 138.
— — Asche und deren Bestandteile 138.
— — Schwefel 138.
— — Stickstoff 138.
— — Wasser 138.
— Untersuchung des natürlichen Stallmistes auf Gesamt-Stickstoff 191.
— Verarbeitung der Probe 135.
Stallmist, Einstreu- und Conservierungsmittel 142.
Stammer'sches Farbenmaß 443.
Staubbrand, Beschreibung 333.
Steinbrand, Beschreibung 333.
Steinkohlenasche, Untersuchung 210.
Stickstoff, Bestimmung 147.
— Ammoniak-Stickstoff:
— — Destillation mit Natron oder Magnesia 154.
— — mittelst Knop-Wagner'schen Azotometers 155.
— — nach Schlösing 154.
— Gesamt-Stickstoff:
— — nach Dümas 147.
— — — Kjeldahl 150.
— — — Will-Varrentrapp 146.
— Salpetersäure-Stickstoff:
— — Indirekte Methode (Glühverlust) 156.
— — mit dem Nitrometer 160.
— — nach Kjeldahl-Asboth 153.
— — nach Kjeldahl-Foerster 154.
— — nach Kjeldahl-Jodlbaur 153.
— — Reduktionsmethode zu Ammoniak 159 u. 675.
— — Reduktion zu Stickoxyd (Schlösing-Wagner) 157.
— Berechnung eines Cubikcentim. St. nach Dietrich, Tabelle 704 und 705.

Digitized by Google

Stoffwechselprodukte, Bestimmung 133.
Stroh, siehe „Einstreumittel“
Strontianit, Untersuchung 108.
Strontiansaccharat, Untersuchung 446.
Superphosphat 186.
Untersuchung auf:
— citratlösliche Phosphorsäure 189.
— Gesamtphosphorsäure 189.
— Stickstoff 186.
— wasserlösliche Phosphorsäure 186.
Superphosphatgyps 192.
Untersuchung auf:
— Feuchtigkeit 193.
— Kalk 192.
— lösliche Phosphorsäure 192.
— Magnesia 192.
— Sand 193.
— Schwefelsäure 192.
— unlösliche Phosphorsäure 192.
— Unlösliches 193.
Syrupe, Untersuchung in der Zuckerfabrikation 439.
— als Nahrungsmittel, siehe „Obstkraut“

T.

Tabelle für Atomgewichte der Elemente 753.
— für Faktoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gefundenen 754.
Tabellen (Hülfs-):
Ia. u. Ib. Zur Berechnung der Kohlensäure für den Scheibler'schen Apparat 703.
II. für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff nach Dietrich 704 u. 705.
III. für die Bestimmung der Dextrose nach Allihn 706.
IV. für die Bestimmung des Invertzuckers nach Meißl 708.
V. für die Bestimmung der Maltose nach Wein 709.
VI. für die Bestimmung des Stärkemehles und Dextrines nach Wein 710.
VII. für die Bestimmung des Milchzuckers nach Soxhlet 712.
VIII. Correktionstabelle für die Laktodensimetergrade zur Berechnung des Trockensubstanzgehaltes aus dem spez. Gewicht:
1. für ganze Milch 714 u. 715.
2. für abgerahmte Milch 714 u. 715.
IX. für die Fettbestimmung der Milch nach Tollens und Schmidt 713.
Tabellen (Hülfs-):
X. für die Fettbestimmung nach Soxhlet:
1. für ganze Milch 716.
2. für abgerahmte Milch 717.
XI. für die Reduktion der spez. Gewichte auf Saccharometerprocente nach Balling 718.
XII. für vergleichende Angaben zwischen spez. Gewicht, Graden Brix und Beaumé 722.
XIIIa. für den Extraktgehalt nach Schultze-Ostermann 729.
XIIIb. desgl. nach Ellion 734.
XIV. für die Berechnung des Stärkemehl- und Trockensubstanzgehaltes der Kartoffeln aus dem spez. Gewicht nach Märcker und Morgen 739.
XV. für die Bestimmung des Alkohols aus dem spez. Gewicht nach Hehner 740.
XVI. desgl. nach Baumhauer 746.
XVII. für vergleichende Angaben verschiedener Mostwagen 747.
XVIII. für die Berechnung des Phosphorsäuregehaltes der Düngemittel aus dem gewogenen phosphorsauren Magnesium 748.
Talg, Nachweis im Bienenwachs 429.
Terpentinöl als Denaturierungsmittel 502.
Theeröl, Nachweis in Ölen 424.
— als Denaturierungsmittel 502.
Thomasschlacke 178.
Untersuchung auf:
— Eisen 179.
— Feinmehl 180.
— Kalk 179.
— Kieselsäure 179.
— Kohlensäure 179.
— Löslichkeitsgrad der Phosphorsäure 180.
— Magnesia 179.
— Mangan 179.
— Phosphorsäure 178.
— Schwefel 179.
— spez. Gewicht 180.
— Verfälschungen, Nachweis derselben 676.
Thon 109.
— Beurteilung desselben 109.
Untersuchung auf:
— Eisenoxydul 109.
— Kohlensäure 109.
— Wasser 109.
— sämtliche Bestandteile 109.
Thon, Bestimmung im Boden 19.
— plastischer 110.
— Berechnung der Analyse 111.
— Beurteilung feuerfester Thone 112.
— Schwerschmelzbarkeit 111.
Thonerde, Bestimmung neben Eisenoxyd 26 u. 673.

Digitized by Google

Thran, Untersuchung des 421.
Torfasche, Untersuchung 209.
Torfstreu, siehe „Einstreumittel".
Traubenzucker, Bestimmung 230.
— Berechnung aus dem gewogenen Kupfer, Tabelle 706.
Treber, Untersuchung (s. a. Futtermittel) 248.
Trester, Untersuchung (s. a. Futtermittel) 248.
Tresterbranntwein 510.
Trinkwasser, Untersuchung desselben (siehe unter Wasser) 567.

U.

Untergrund, im Boden 2.
Uranlösung, Darstellung titrirter 686.
— Verwendung zur Bestimmung der Phosphorsäure 160.
Uranrückstände, Aufarbeitung 701.

V.

Veraschen von Brennmaterialien, pflanzl. u. tierischen Substanzen 203 u. 208.
— mit Barythydrat 208.
— mit Sauerstoffgas 203.
— mit verschiedenen Zusätzen 203.
— ohne Zusätze 203.
Verdauung, künstliche der N-Substanz 219.
— künstliche der Kohlehydrate 233.
Verdunstungsfähigkeit des Bodens, Bestimmung 60.
Vergährungsgrad der Bierwürze, Bestimmung 541.
— der Maische 482.
Verharzung der Fette 427.
Verwitterbarkeit, Bestimmung 103.
Verwitterungsprodukte, Untersuchung der 99.
Viehsalz, Untersuchung 193.
Viskosität der Öle, Bestimmung 404.
— der Schmiermittel, Bestimmung 427.
— des Bieres, Bestimmung 546.
Vogelmiere, mikroskop. Abbildung 320.
Volumgewicht, Bestimmung des vom Boden 48.

W.

Wachs (siehe Bienenwachs) 427.
Wachtelweizen, mikroskop. Abbildung 325.
Wärmeabsorption d. Bodens, Bestimmung 69.
Wärmeleitungsvermögen des Bodens Bestimmung 70.
Wasser 567—681.
— Schmutzwässer, 598.
— — — Alkalinität 601.
— — — Ammoniak 603.
— — — Chlor 604.
— — — Eiweißverbindungen 604.
— — — Gährversuch 605.
— — — Haltbarkeit 605.
Wasser, Schmutzwässer, Untersuchung auf:
— — — Kohlenstoff, organisch. 602.
— — — Mineralstoffe:
— — — — gelöste 600.
— — — — suspendierte 600.
— — — organische Stoffe:
— — — — gelöste 600.
— — — — suspendierte 600.
— — — Oxydierbarkeit 601.
— — — Salpetersäure 604.
— — — salpetrige Säure 604.
— — — Schwefelwasserstoff 602.
— — — Stärke 604.
— — — Stickstoff, organischer gelöster 603.
— — — — — suspendierter 603.
— — — Zucker 604.
— — Mikroskopische und bakteriologische Untersuchung 606.
— — — Beggiatoa alba 607.
— — — Leptomitus lacteus 609.
— — Probenahme 598.
— — Vorprüfung 599.
— — — äußeres Ansehen 599.
— — — Farbe 599.
— — — Geruch 599.
— — — Reaktion 600.
— Trinkwasser 567.
— — Angabe für einen hygienischen Anforderungen entsprechenden Brunnen 597.
— — Beurteilung des Wassers 594.
— — — für gewerbliche Zwecke 594.
— — — für technische Zwecke 594.
— — — für Trinkwasser 595.
— — Untersuchung auf:
— — — Abdampfrückstand 567.
— — — Ammoniak 575.
— — — Chlor 575.
— — — Eisen 576.
— — — Glühverlust 567.
— — — Härte 577.
— — — — bleibende oder permanente 578.
— — — — Gesamt- 577.
— — — Kalk, durch Titration 577.
— — — — gewichtsanalytisch 576.
— — — Kohlensäure 580.
— — — — freie 580.
— — — — Gesamt- 579.
— — — — halbgebunden 580.
— — — Magnesia 576.
— — — Oxydierbarkeit (organische Substanzen) 568.
— — — — in alkal. Lösung 569.
— — — — in saurer Lösung 569.
— — — Salpetersäure 570.
— — — salpetrige Säure 572.

Digitized by Google

Wasser, Trinkwasser, Untersuchung auf:
— — — Sauerstoff 581.
— — — Schwefelsäure 576.
— — — Thonerde 576.
— — Mikroskop. Untersuchung 583.
— — — Bakteriologische Untersuchung 592.
— — — — Nährgelatine, Darstellung 592.
— — — — Plattenkulturen 592.
— — — direkte mikroskopische Prüfung 584.
— — — — Crenothrix 588.
— — — — pflanzliche Organismen 585.
— — — — tierische Organismen 586 u. 587.
— — Vorprüfung 567.
— — — Färbung 567.
— — — Geruch 567.
— — — Geschmack 567.
— — — Reaktion 567.
— — — Trübung 567.
— die Verunreinigung der Gewässer durch Schmutzwässer, Schädlichkeit und Nachweisung 612.
— — Schädlichkeit für das Grund- bzw. Brunnenwasser 620.
— — — für den Boden 617.
— — — — durch Auswaschung der Pflanzennährstoffe 618.
— — — — durch Verschlammung 617.
— — — — durch Zuführung abnormer u. giftiger Stoffe 618.
— — — für die Fischzucht 616.
— — — für die Pflanzen 619.
— — — für die Viehzucht 616.
— — — für gewerbliche Zwecke 617.
Wasseraufsaugungsvermögen des Bodens, Bestimmung des 59.
Wasser-Bestimmungen:
— im Boden, chemisch gebundenes (Glühverlust) 14.
— — — hygroskopisches 14.
— in der Butter 383.
— in Düngemitteln 673.
— in Grün- und Rauhfutter 242.
— im Honig 463.
— im Kalk und Cement 114.
— im Mergel und Kalkstein 105.
— in der Milch 360.
— im Moorboden 90.
— in Sauerfutter 246.
— in Schlempe, Pülpe, Melasse, Treber, Trester ꝛc. 248.
— in Syrupen 456.
Wasser-Bestimmungen:
— im Thon 109.
— in Torfstreu, Stroh ꝛc. 142.
— in Wurzelgewächsen, Kartoffeln u. Rüben 251.
— in Zuckersäften 442.
— u. Berechnung im Stallmist 139.
Wasserkalk Untersuchung 116.
Wasserkapacität des Bodens, Bestimmung 54.
Wegerich, mikroskop. Abbildung 321.
Wein 553—565.
— Untersuchung auf:
— — Asche 558.
— — Chlor 559.
— — Extrakt 553.
— — Farbstoffe 560.
— — flüchtige Säure 555.
— — freie Säure 554.
— — freie Weinsäure 555.
— — Gesamtsäure 554.
— — Glycerin 553.
— — Phosphorsäure 559.
— — Polarisation 557.
— — Saccharin 561.
— — Salicylsäure 561.
— — Schwefelsäure 559.
— — spez. Gewicht 553.
— — Weingeist 553.
— — Weinstein 555.
— — Zucker 556.
— Beurteilung des, nach der Analyse 561.
— Krankheiten 564.
— Rohmaterialien, Untersuchung derselben
— — Most 551.
— — Obst- u. Beerenfrüchte 550.
— — Weintrauben 550.
Weineissig, Unterscheidung 513.
Weinhefe oder Rohweinstein Untersuchung 566.
Weinstein, Bestimmung im Wein 555.
Weizen, mikroskopische Untersuchung 269.
— Nachweis des Ölens 257.
Westphal'sche Wage 358.
Will-Varrentrapp'sche (Natronkalk-) Methode (Stickstoffbestimmung) 146.
Windenknöterich, mikroskop. Abbildung 322.
Winterraps, mikroskop. Abbildung 291.
Wolle, (Schafwolle), Untersuchung derselben 647—651.
— Durchschnittsprobe f. d. Untersuchung 647.
— Feuchtigkeit 648.
— Probenahme am Tier 647.
— Seifen, in Alkohol lösliche u. schwerlösliche 649.
— Wollfaser u. Schmutz (Bestimmung von Asche, Kohlensäure, Sand, Schwefel, Stickstoff u. Wasserstoff in derselben) 650.
— Wollfett (in Äther lösliches) 648.

Digitized by Google

Wolle
— Wollschweiß (in Wasser lösliches) 648.
— — (Ammoniak, Asche, Kohlensäure, Stickstoff u. Trockensubstanz darin) 649.
Wollstaub als Düngemittel 168.
Untersuchung auf:
— Asche 169.
— Feuchtigkeit 169.
— Phosphorsäure 168.
— Sand 169.
— Stickstoff 168.
Wurzelgewächse, Untersuchung 251.

X.

Xanthin und Xanthinkörper, Vorkommen und Bestimmung 213.

Z.

Ziegelerde Untersuchung 113.
Zink, Bestimmung im Boden 96.
— Bestimmung in den Pflanzen 206.
Zinkjodidstärkelösung, Darstellung 692.
Zucker, Bestimmung 226.
— Dextrin 230.
— Dextrose 227.
— Invertzucker 230.
— Maltose 230.
— Milchzucker 365.
— Rohrzucker 230.
— Traubenzucker 227.
— Bestimmung im Rübensaft durch Polarisation
— — in der Rübe nach d. Alkohol-Methode 435.
— — im Rohzucker 439.
— — in sonstigen Stoffen vergl. die Bezeichnung hierfür
Zuckercouleur, Untersuchung 459.
Zuckerfabrikation 431.
— Abfalllauge 439.
— — als Düngemittel 450.
— — — Kali 451.
— — — Stickstoff 450.
— Abzuckerwässer 439.
— Ausgelaugte Schnitzel, Preßlinge 449.
— Dicksaft u. Dünnsaft 439.
Untersuchung auf:
— — Asche 442.
— — Ausbeute (Rendement) 446.
— — Farbe 443.
— — Raffinose 441.
— — Reinheit 446.
— — Rohrzucker neben Invertzucker 440.
— — Wasser 442.
— — Zucker 439.
— Füllmassen, Untersuchung wie Dicksaft 439.
Zuckerfabrikation
— Hülfsstoffe 451.
— — Knochenkohle 451.
Untersuchung auf:
— — — Entfärbungskraft 452.
— — — Kohlensäure 453.
— — — Kohlenstoff 451.
— — — Sand 451.
— — — Schwefel 451.
— — — Schwefelsäure 451.
— — — Thon 451.
— — — Wasser 451.
— — Saturationsgas 453.
— — — Kohlensäure 453.
— — — Schwefelwasserstoff 453.
— — — schweflige Säure 453.
— Melassekalk, Kalksaccharat, Strontiansaccharat 446.
— — Kalk 447.
— — Reinheit 447.
— — Spez. Gewicht 446.
— — Zucker 447.
— Melassen u. Rohzucker, Untersuchung wie Dicksaft u. Dünnsaft 439.
— Rohrzucker fertiger für d. Consum 454.
Untersuchung auf:
— — Asche 455.
— — Invertzucker 454.
— — Raffinose 455.
— — Verunreinigung 455.
— — Wasser 454.
— — Zucker 454.
— Schlempekohle als Düngemittel 449.
Untersuchung auf:
— — Chlor 450.
— — Kali 450.
— — Kohlensäure 449.
— — Natron 450.
— — Phosphorsäure 450.
— — Schwefelsäure 450.
— — Wasser 449.
— — wasserunlösliche Stoffe 449.
— Syrupe, Untersuchung wie Dicksaft 439.
— Untersuchung der Zuckerrübe 431 u. 439.
— — Alkoholmethode (Zuckerextraktion) 435.
— — — nach Scheibler 435.
— — — nach Stammer 436.
— — — nach Tollens-Rapp-Degener 436.
— — Invertzucker neben Rohrzucker (nach Herzfeld) 437.
— — — — (n. Clerget'scher Formel) 440.
— — Marktgehalt 438.
— — Nichtzuckerstoffe 434.
— — Polarisation desselben 432.
— — Reinheitsquotient 434.
— — Saftgehalt 438.
— — spez. Gewicht desselben 431.
— — Wasser 434.
— — Zuckerbestim. (gewichtsanalyt.) 437.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Digitized by Google

I.

II.

III.

Paul et Franz Benecke pinxerunt.

W.A.Mayn lith.

Verlag von Paul Parey in Berlin.

Digitized by Google

Digitized by Google

Verlag von PAUL PAREY in Berlin SW., 10 Hedemannstrasse.

Tierische Schädlinge und Nützlinge

für

Ackerbau, Viehzucht, Wald- und Gartenbau,

Lebensformen, Vorkommen, Einfluss und die Massregeln zu

Vertilgung und Schutz.

Praktisches Handbuch

von

Dr. J. Ritzema Bos,

Dozent an der Landwirtschaftlichen Lehranstalt in Wageningen.

Mit 477 eingedruckten Abbildungen. Preis 18 M.

Erkennen und Bestimmen der Wiesengräser.

Anleitung für Landwirte, Boniteure und Kulturtechniker

von

Dr. W. Strecker,

Dozent am landwirtschaftl. Institut der Universität Göttingen.

Mit 19 Holzschnitten.

Kartonniert, Preis 1 M. 50 Pf.

Atlas der Pflanzenkrankheiten.

Herausgegeben von

Dr. Paul Sorauer,

Dirigent der pflanzenphysiologischen Versuchsstation zu Proskau.

Farbendruck-Tafeln im Format von 40 × 26 cm nebst Text.

Erste Folge. Tafel I—VIII. In Mappe. *Preis 20 M.* — **Zweite Folge.** Tafel IX—XVI. In Mappe. *Preis 20 M.* — **Dritte Folge.** Tafel XVII—XXIV. In Mappe. *Preis 20 M.* — **Vierte Folge.** Tafel XXV—XXXII. In Mappe. *Preis 20 M.*

Handbuch der Pflanzenkrankheiten.

Für Landwirte, Gärtner, Forstleute und Botaniker

bearbeitet von

Dr. Paul Sorauer,

Dirigent der pflanzenphysiologischen Versuchsstation zu Proskau.

Zweite, neubearbeitete Auflage.

I. Teil: **Die nicht parasitären Krankheiten.**

Mit 19 lithographierten Tafeln und 61 Textabbildungen. Gebunden, Preis 20 M.

II. Teil: **Die parasitären Krankheiten.**

Mit 18 lithographierten Tafeln und 21 Textabbildungen. Gebunden, Preis 14 M.

Die Schäden der einheimischen Kulturpflanzen

durch tierische und pflanzliche Schmarotzer sowie durch andere Einflüsse.

Für die Praxis bearbeitet

von

Dr. Paul Sorauer,

Dirigent der pflanzenphysiologischen Versuchsstation zu Proskau.

Gebunden, Preis 5 M.

Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie.

Von

Alfred Jörgensen.

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 41 Textabbildungen. Preis 5 M.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Digitized by Google

Verlag von PAUL PAREY in Berlin SW., 10 Hedemannstrasse.

Landwirtschaftliche Jahrbücher.

Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirtschaft

und Archiv des Kgl. Preuss. Landes-Oekonomie-Kollegiums.

Herausgegeben von

Dr. Hugo Thiel,

Geh. Ober-Regierungsrat u. vortragender Rat im Ministerium für Landwirtschaft, Domänen u. Forsten.

XX. Jahrgang 1891.

Preis pro Jahrgang von sechs Heften 20 M.

Jahresbericht

über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiet der

Agrikulturchemie.

Neue Folge.

Herausgegeben von **Dr. A. Hilger** in Erlangen.

Zwölfter Jahrgang. (Das Jahr 1889.)

Preis 23 M.

Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen.

Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirtschaft.

Unter Mitwirkung sämtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben

von

Dr. Friedrich Nobbe,

Professor an der Königl. Akademie und Vorstand der physiologischen Versuchs- und Samenkontrol-Station zu Tharand.

XXXVIII. Band. 6 Hefte.

Preis 12 M.

Die käuflichen Düngestoffe,

ihre Zusammensetzung, Gewinnung und Anwendung.

Von

Dr. A. Rümpler.

Dritte Auflage. — Mit 32 Textabbildungen.

In Leinen gebunden, Preis 2 M. 50 Pf.

Praktische Düngerlehre.

Von

Dr. Emil Wolff,

Professor an der Königl. Württemb. landwirtschaftlichen Akademie zu Hohenheim.

Elfte Auflage.

In Leinen gebunden, Preis 2 M. 50 Pf.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Digitized by Google

Verlag von PAUL PAREY in Berlin SW., 10 Hedemannstrasse.

Illustriertes

Landwirtschafts-Lexikon.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Unter Mitwirkung von

Dr. W. Kirchner - Leipzig, Dr. E. Lange - Berlin, Dr. E. Perels - Wien, Dr. O. Siedamgrotzky - Dresden, Dr. F. Stohmann - Leipzig, Dr. A. Thaer - Leipzig, Dr. E. von Wolff - Hohenheim,

herausgegeben von

Guido Krafft, Professor in Wien.

Mit 1172 Textabbildungen.

Ein starker Band in Lexikon-Oktav.

Preis 20 M. In Halbjuchten gebunden 23 M.

Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung

von

Dr. Felix Wahnschaffe,

Königl. Landesgeologe und Privatdozent an der Universität Berlin.

Mit 47 Textabbildungen.

Gebunden, Preis 4 M.

Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Kraftfuttermittel

auf Verfälschungen und Verunreinigungen.

Für die Praxis bearbeitet

von

Dr. Franz Benecke,

Dozent am Polytechnikum in Zürich.

Mit 44 Abbildungen. Preis 3 M.

Kurze Anleitung zur einfachen Bodenuntersuchung.

Von

Dr. A. Nowacki,

Professor der Landwirtschaft am Polytechnikum in Zürich.

Kartonniert, Preis 1 M. 50 Pf.

Handbuch der Samenkunde.

Physiologisch-statistische Untersuchungen

über den

wirtschaftlichen Gebrauchswert der land- u. forstwirtschaftlichen, sowie gärtnerischen Saatwaaren.

Von

Dr. F. Nobbe,

Professor an der Königl. Akademie und Vorstand der Samen-Controlstation zu Tharand.

Mit 339 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis 15 M. Gebunden 17 M.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Digitized by Google

Verlag von PAUL PAREY in Berlin SW., 10 Hedemannstrasse.

Wie kann der Landwirt den Stickstoffvorrat in seiner Wirtschaft erhalten und vermehren?

Preisgekrönte Arbeit.

Von

Prof. Dr. J. König,

Vorsteher der agrikultur-chemischen Versuchsstation zu Münster i. W.

Zweite, neubearbeitete Auflage. Preis 3 M.

Das Knochenmehl,

seine Beurteilung und Verwendung.

Von

Dr. Fr. Holdefleiss,

Professor an der Universität, Direktor der agrikultur-chemischen Versuchsstation in Breslau.

Preis 5 M.

Die vorliegende Arbeit soll eine klare Grundlage für die Beurteilung des Knochenmehles bieten, da unleugbar eine grosse Unsicherheit und Ungleichmässigkeit in bezug auf den Begriff von Knochenmehl herrscht.

Die Wertschätzung dieses Düngemittels wird noch ganz erheblich zunehmen, wenn es möglich sein wird, die geringeren Sorten sicher von den guten und wertvollen zu scheiden, und wenn nicht mehr die Meinung irre geführt wird durch Misserfolge nach Anwendung von geringwertigen Präparaten, über deren Minderwert der Konsument keine Kenntnis hat.

Praktische Düngetafeln.

Graphische Darstellung und zahlenmässige Angabe des

Boden-Nährstoff-Bedarfs

der

wichtigsten Kulturpflanzen und Zusammenstellung der wichtigsten Düngemittel.

Im Auftrage der Consolidierten Alkali-Werke in Westeregeln

zusammengestellt von

E. Lierke,

Chemiker der agronomischen Abteilung.

Zwei grosse Farbendrucktafeln mit Text. — Preis 3 Mark.

Landwirtschaftliche Samenkunde.

Bearbeitet von

Dr. E. O. Harz, Prof. in München.

Mit 201 in den Text gedruckten Original-Holzschnitten.

Neue Ausgabe. Gebunden, Preis 12 M.

Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch.

Unter Beihilfe des Königlich Preussischen Ministeriums für Landwirtschaft, Domänen und Forsten

herausgegeben von

Dr. J. v. Schroeder, Chemiker der Versuchsstation in Tharand. und **Carl Reuss,** Städtischer Oberförster in Goslar.

Mit 5 Farbendrucktafeln und 2 Karten.

Preis 24 M.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Digitized by Google

Digitized by Google

RETURN TO the circulation desk of any
University of California Library

or to the

NORTHERN REGIONAL LIBRARY FACILITY
Bldg. 400, Richmond Field Station
University of California
Richmond, CA 94804-4698

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

- 2-month loans may be renewed by calling (510) 642-6753
- 1-year loans may be recharged by bringing books to NRLF
- Renewals and recharges may be made 4 days prior to due date

DUE AS STAMPED BELOW

SENT ON ILL

APR 12 2002

U. C. BERKELEY

DD20 1M 3-02

Digitized by Google

YC 65679

46704

S
587
K7

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google